

SÉRIE A N° 764.

N° D'ORDRE :

1541

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Albert TIAN

Agrégé de l'Université

Chef des Travaux à la Faculté des Sciences de Marseille

1^{re} THÈSE. — TRANSFORMATIONS ET ÉQUILIBRE CHIMIQUES DE L'EAU
ET DES SOLUTIONS DE PEROXYDE D'HYDROGÈNE
A LA LUMIÈRE ULTRA-VIOLETTE.

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *26 juin* 1915 devant la Commission d'examen

MM. BOUTY, *Président.*

G. URBAIN

J. PERRIN

} *Examineurs.*

MARSEILLE

TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE BARLATIER

17-19, Rue Venture, 17-19

1915



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554027_0048

SÉRIE A N° 764.

N° D'ORDRE :

1541

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Albert TIAN

Agrégé de l'Université

Chef des Travaux à la Faculté des Sciences de Marseille



1^{re} THÈSE. — TRANSFORMATIONS ET ÉQUILIBRE CHIMIQUES DE L'EAU
ET DES SOLUTIONS DE PEROXYDE D'HYDROGÈNE
A LA LUMIÈRE ULTRA-VIOLETTE.

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **1915** devant la Commission d'examen

MM. BOUTY, *Président.*

G. URBAIN

J. PERRIN

} *Examineurs.*

MARSEILLE

TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE BARLATIER

17-19, Rue Venture, 17-19

1915

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... P. APPELL, Professeur .. Mécanique analytique et Mécanique céleste.
Doyen honoraire G. DARBOUX, — Géométrie supérieure.

Professeurs honoraires. { Ch. WOLF.
 J. RIBAN.

Professeurs { LIPPMANN Physique.
 BOUTY..... Physique.
 BOUSSINESQ Physique mathém. et calcul des probabilités.
 PICARD..... Analyse supérieure et algèbre supérieure.
 Y. DELAGE..... Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
 Gaston BONNIER Botanique.
 DASTRE..... Physiologie.
 KÖNIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
 VÉLAIN. Géographie physique.
 GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
 HALLER..... Chimie organique.
 JOANNIS Chimie (Enseignement P. C. N.).
 JANET Physique. —
 WALLERANT..... Minéralogie.
 ANDOYER..... Astronomie.
 PAINLEVÉ..... Mécanique rationnelle.
 HAUG..... Géologie.
 HOUSSAY Zoologie.
 H. LE CHATELIER.... Chimie.
 Gabriel BERTRAND .. Chimie biologique.
 M^{me} P. CURIE Physique générale.
 CAULLERY Zoologie (Évolution des êtres organisés).
 C. CHABRIÉ..... Chimie appliquée.
 G. URBAIN Chimie.
 Émile BOREL Théorie des fonctions.
 MARCHIS..... Aviation.
 Jean PERRIN.. Chimie physique.
 G. PRUVOT..... Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
 MATRUCHOT..... Botanique.
 ABRAHAM..... Physique.
 CARTAN..... Calcul différentiel et calcul intégral.
 Cl. GUICHARD Mathématiques générales.
 MOLLIARD Physiologie végétale.
 N Application de l'analyse à la géométrie.
 N Histologie.

Professeurs-adjoints { PUISEUX..... Mécanique et astronomie.
 LEDUC..... Physique.
 MICHEL..... Minéralogie.
 HÉROUARD..... Zoologie.
 Léon BERTRAND Géologie.
 Rémy PERRIER Zoologie (Enseignement P. C. N.).
 COTTON..... Physique.
 LESPIAU..... Chimie.
 GENTIL..... Pétrographie.
 SAGNAC..... Physique (Enseignement P. C. N.).
 PEREZ Zoologie (Évolution des êtres organisés).

Secrétaire.... D. TOMBECK.

A MONSIEUR CHARLES FABRY

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

TÉMOIGNAGE DE PROFONDE RECONNAISSANCE
ET DE RESPECTUEUSE AFFECTION

A MESSIEURS HOULLEVIGUE ET BUISSON

PROFESSEURS A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

HOMMAGE DE RESPECTUEUSE GRATITUDE

PREMIÈRE THÈSE

TRANSFORMATIONS ET ÉQUILIBRE CHIMIQUES

DE L'EAU ET DES SOLUTIONS

DE

PEROXYDE D'HYDROGÈNE

A LA

LUMIÈRE ULTRA-VIOLETTE

INTRODUCTION

Au moment où l'usage des lampes en quartz à vapeur de mercure commençait à se répandre dans les laboratoires, Thiele signala une peroxydation très faible de l'eau sous l'action de la lumière ultra-violette émise par cette source⁽¹⁾. La réaction chimique signalée par cet auteur, malgré la grande sensibilité des réactifs du peroxyde d'hydrogène, ne fut jamais que très faible, à peine perceptible; dans un essai même, effectué avec une lampe à mercure à haute tension, Thiele ne trouva aucune trace de peroxyde d'hydrogène. Étant donné la petitesse de l'effet exercé et l'inconstance des résultats, il concluait de ses expériences que de minimes quantités d'impuretés échappant à l'analyse pouvaient jouer un rôle très important dans le phénomène.

Peu après, M. Kernbaum⁽²⁾ en étudiant l'action de cette même source sur l'eau dépouillée de gaz dissous, constata en même temps que la formation de peroxyde d'hydrogène, celle d'hydrogène pur. Ce résultat confirmait le phénomène signalé par Thiele; mais l'expérience de M. Kernbaum n'était point convaincante parce qu'elle était d'autre part en contradiction avec un fait

(1) Thiele. B. d. deutschen chem. Gesellschaft 40 (4), 4914, 1907; Zeitschrift f. angew. Chemie 22, 2480, 1909.

(2) Kernbaum. Comptes Rendus 149, 273, 1909; le Radium 6, 225, 1909.

signalé également par Thiele à savoir l'énergique décomposition du peroxyde d'hydrogène exposé à la lumière d'un arc au mercure, en sorte qu'à la fin de la longue expérience de M. Kernbaum, l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau aurait dû être mélangé d'oxygène résultant de la destruction ultérieure du peroxyde d'hydrogène. D'ailleurs l'eau utilisée dans ces expériences était de l'eau simplement distillée et l'objection soulevée par Thiele relativement au rôle possible des impuretés de l'eau sur la nature et l'existence même de cette action photochimique, n'était pas écartée.

Presque en même temps, Thiele ⁽¹⁾ et Coehn ⁽²⁾ établissent ensuite que la vapeur d'eau est décomposée en ses éléments sous l'influence de la lumière ultra-violette. Ce fait, loin d'être en contradiction avec un dédoublement possible à froid de l'eau en hydrogène et peroxyde d'hydrogène, pouvait s'expliquer par cette réaction même.

Depuis, la décomposition de l'eau par les radiations ultra-violettes n'a plus fait le sujet d'études systématiques ; passée inaperçue d'un grand nombre d'expérimentateurs qui, dans ces dernières années, ont étudié l'action de la lumière d'un arc au mercure sur les solutions aqueuses, confirmée de nouveau par quelques auteurs, elle fut contestée par d'autres. C'est ainsi que si M. Lombard ⁽³⁾, M. V. Henri et M^{lle} Cernovodeanu ⁽⁴⁾ sont arrivés à un résultat positif dans leurs recherches, MM. Courmont, Nogier et Rochaix ⁽⁵⁾ n'ont pas trouvé trace de peroxyde d'hydrogène dans l'eau soumise, peu de temps il est vrai, à l'action de la lumière de cette lampe ; d'autre part, MM. Berthelot et Gaudechon ⁽⁶⁾ n'ont pu déceler d'une manière certaine la formation de cette substance que dans le cas où l'eau est préalablement acidulée. Ces auteurs ne sont pas éloignés de conclure que si parfois on a constaté la présence de peroxyde d'hydrogène dans l'eau exposée à la lumière ultra-violette, ce phénomène n'est dû qu'à des oxydations secondaires déterminées par les impuretés contenues accidentellement dans ce liquide, l'action réellement exercée sur l'eau *pure* n'étant qu'une *simple décomposition en ses éléments*.

Il était donc nécessaire de vérifier, d'une manière définitive, l'existence de la décomposition de l'eau par la lumière et l'étude de ce phénomène, s'il avait lieu, semblait devoir présenter beaucoup d'intérêt tant au point de vue de la nature même des réactions exercées, que des radiations provoquant le

(1) Thiele. Zeitschrift f. angew. Chemie 22, 248, 1909.

(2) Coehn. B. d. deutschen Chem. Gesellschaft 43 (5), 880, 1910.

(3) Lombard. Comptes Rendus, 150, 227, 1910.

(4) V. Henri et Cernovodeanu. Comptes Rendus, 150, 52, 1910.

(5) Courmont, Nogier, Rochaix. Comptes Rendus, 150, 1453, 1910.

(6) D. Berthelot et Gaudechon. Revue Générale des Sciences, 30 avril 1911.

phénomène. Telles sont les considérations qui m'ont amené à faire des recherches sur ce sujet.

Comme on le verra par la suite, la décomposition de l'eau *pure* est effectivement réalisée par la lumière avec *formation d'hydrogène et de peroxyde d'hydrogène*. Ce phénomène initial est lui-même accompagné d'autres réactions secondaires : quand on opère dans le vide la décomposition photochimique du peroxyde d'hydrogène formé d'abord provoque ensuite un dégagement d'oxygène, en sorte que l'eau au bout *d'un temps suffisant* paraît simplement être décomposée en ses éléments ($2\text{H}^2 + \text{O}^2$) ; si, au contraire, et c'est là le cas le plus intéressant en pratique, l'eau renferme de l'oxygène en dissolution, ce gaz se combine à l'hydrogène mis en liberté, et en même temps, les rayons qui déterminent la formation de peroxyde d'hydrogène étant également aptes à provoquer l'ozonisation de l'oxygène, l'ozone produit peut réagir sur le peroxyde d'hydrogène pour le décomposer. Les réactions qui prennent naissance sont donc très complexes et les difficultés que j'ai eues à surmonter dans ces recherches n'ont pas été seulement de doser des quantités extrêmement faibles de substances mais d'étudier un phénomène compliqué de multiples réactions secondaires.

Au cours de ce travail d'intéressantes propriétés de l'arc au mercure ont été mises en évidence, relatives à l'émission de cette source dans la région extrême de son spectre ultra-violet et à la question importante et discutée de son vieillissement ; d'autre part j'ai été amené à établir un nouveau mode de construction des lampes à vapeur de mercure. Cette source est si répandue de nos jours grâce à l'intensité et à l'étendue de son spectre ultra-violet, et aussi à la commodité de son emploi, que ces données offriront aussi, je l'espère, un intérêt pratique.

L'exposé de mes recherches se divise en six parties :

- 1° Méthodes et appareils utilisés ;
- 2° Décomposition du peroxyde d'hydrogène par la lumière et l'ozone ;
- 3° Formation du peroxyde d'hydrogène par la lumière ;
- 4° Transformations et équilibre de l'eau et des solutions de peroxyde d'hydrogène à la lumière ;
- 5° Applications ;
- 6° Enfin j'ai groupé au début de ce travail, en les développant un peu, un certain nombre de questions qu'il m'eût été nécessaire d'envisager dans la suite, sur les phénomènes photochimiques, notamment sur les relations entre l'absorption et l'action de la lumière.

Ces recherches ont été faites dans le laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Marseille. En qualité d'étudiant et de préparateur, j'ai eu le

rare avantage de recevoir pendant de nombreuses et trop courtes années l'enseignement et les conseils éclairés de M. Fabry. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici très sincèrement et très respectueusement ma reconnaissance et mon affection.

Mes remerciements s'adressent aussi à M. Houllevigue et à M. Buisson, professeurs de Physique à la Faculté de Marseille. L'un et l'autre à toute occasion et particulièrement pour ce travail, n'ont pas manqué de me témoigner un bienveillant intérêt. Je conserve également une vive gratitude à M. le Doyen Perdrix et à M. Rivals, professeur de Chimie industrielle, pour les encouragements qu'ils ont bien voulu me donner pendant mes recherches.

PREMIÈRE PARTIE

Quelques considérations générales sur les phénomènes photochimiques

PARTICULIÈREMENT

DANS LEURS RELATIONS AVEC L'ABSORPTION LUMINEUSE

I. — ABSORPTION LUMINEUSE ET PHÉNOMÈNE CHIMIQUE

Si l'absorption de la lumière par un milieu ne s'accompagne pas toujours d'un phénomène chimique, par contre l'existence d'une action photochimique implique forcément une absorption lumineuse. Telle est la remarque faite en 1818 par Grothus.

Une substance absorbante homogène recevant un flux lumineux monochromatique de ε watts par cm^2 d'une source de longueur d'onde λ , réduira cet éclairement ⁽¹⁾, à une profondeur l , à une fraction de celui-ci que l'on trouve commode de représenter par e^{-a} en sorte qu'à la distance l , de sa surface l'éclairement ne sera plus que $\varepsilon \cdot e^{-al}$ (Loi de Lambert).

Une seule constante a suffit donc, dans le cas d'un éclairage monochromatique, pour déterminer en chaque point d'un milieu homogène la valeur de l'éclairement ; cette quantité est la *constante d'absorption* du milieu relatif à la longueur d'onde λ . Ce coefficient varie d'une radiation à une autre, en sorte que si la lumière incidente est complexe il faut évidemment considérer autant de constantes d'absorption qu'il y a de radiations composant le rayonnement.

Le phénomène d'absorption lumineuse s'accompagne très généralement d'un dégagement de chaleur. Le plus souvent, il ne se produit aucun autre phénomène : on trouve alors dans la chaleur recueillie l'équivalent de l'énergie de radiation disparue.

Rendement des réactions photochimiques. — Considérons au contraire un système qui subit à la lumière des modifications chimiques ; supposons qu'elles soient endothermiques. Il est intéressant de comparer l'accroissement d'énergie interne W par seconde du système à la puissance lumineuse absorbée $A = \varepsilon (1 - e^{-al})$ par cm^2 de surface exposée.

(1) C'est intentionnellement que j'introduis la notion d'*éclairement* (énergie par seconde et par cm^2) et non d'*intensité lumineuse* contrairement à l'usage établi.

Le rendement sera : $\rho = \frac{W}{A}$

il peut être égal et même supérieur à 1 si, pendant la transformation, le système reçoit de la chaleur d'un thermostat. Toutefois l'expérience montre que le rendement des réactions photochimiques est le plus souvent petit, *remarquablement* petit. Ce rendement croît, en général, avec la fréquence de la radiation incidente et ce n'est guère que dans l'ultra-violet extrême que l'on peut réaliser des transformations endothermiques ; aussi peut-on presque dire avec M. D. Berthelot que les radiations de courte longueur d'onde sont *seules aptes à restaurer l'énergie* (1).

Absorption photochimique et absorption purement thermique.

— A l'absorption photochimique nécessaire peut se superposer une absorption ordinaire se traduisant par un effet purement thermique ; par exemple ce fait se présentera sûrement si, à une substance éprouvant des modifications photochimiques, on ajoute une matière opaque inaltérable à la lumière. On verra dans la suite de ce travail un exemple de ce genre : dans le système *eau + potasse*, la première substance seule se transforme chimiquement, la deuxième détermine uniquement une absorption plus forte sans modifier (à éclaircissement égal), la vitesse de la réaction chimique. Il peut donc être rationnel, dans le cas général, de considérer deux coefficients relatifs aux deux phénomènes d'absorption possibles, l'un a' sera le coefficient d'absorption purement thermique, l'autre a'' le coefficient photochimique. La quantité de lumière absorbée par seconde $A = \varepsilon (1 - e^{-al})$ ($a =$ constante d'absorption totale $= a' + a''$) sera la somme de deux termes

$$A' = \varepsilon \frac{a'}{a' + a''} (1 - e^{-al})$$

$$A'' = \varepsilon \frac{a''}{a' + a''} (1 - e^{-al})$$

représentant l'un la puissance dissipée entièrement en chaleur et l'autre utilisée à produire l'énergie chimique W . Le rendement photochimique *effectif* $\rho = \frac{W}{A}$ sera encore plus faible que le rendement vrai $\rho'' = \frac{W}{A''}$.

On peut encore considérer le rendement effectif de la transformation comme égal au produit du rendement vrai ρ'' par le *rendement d'absorption* $\frac{A''}{A}$:

$$\rho = \frac{W}{A} = \frac{W}{A''} \cdot \frac{A''}{A} = \rho'' \cdot \frac{A''}{A}$$

(1) Toutefois l'expérience montre que ce fait n'est pas sans exception (fonction chlorophyllienne).

Le rendement vrai serait utile à déterminer dans chaque cas. Il constituerait une donnée intéressante sur la transformation, dont le mécanisme nous échappe, d'énergie lumineuse en énergie chimique. Les mesures *directes* ne permettant d'évaluer que le rendement effectif, utile à connaître d'ailleurs ; *en général*, il est impossible de savoir s'il y a identité entre lui et le rendement vrai, c'est-à-dire si une absorption purement thermique ne se superpose pas au phénomène photochimique, aussi ne fait-on pas la distinction que j'établis ici (1).

Mesure du coefficient d'absorption chimique et du rendement vrai. — Dans un certain nombre de cas particuliers, la détermination de la constante α'' est accessible.

1° — Si $\alpha' = 0$ on aura $\alpha'' = \alpha$. Ce fait se présentera vraisemblablement lorsque la lumière agit chimiquement sur un mélange de corps qui, pris séparément, sont transparents, ou encore quand le coefficient d'absorption totale et la vitesse de réaction varient avec la dilution, la température..., suivant la même loi, cette certitude étant d'autant plus grande que la loi commune serait plus compliquée.

2° Pour les réactions photochimiques d'ordre supérieur à 1, il est théoriquement possible, en étudiant la loi de variation de la constante d'absorption totale de déterminer le terme α'' relatif à l'absorption chimique.

On sait, en effet, que le coefficient d'absorption ordinaire (thermique) des substances non sensibles à la lumière, ne subissant aucune action chimique de la part du diluant (dissociation électrolytique, hydrolyse, etc...), est proportionnel à la concentration :

$$\alpha' = \alpha' C \quad (1) \quad (\text{Loi de Beer})$$

si d'autre part la réaction est d'ordre n le coefficient d'absorption chimique α'' sera comme la vitesse de réaction, relié à la concentration par l'équation :

$$\alpha'' = \alpha'' C^n \quad (2)$$

$$\text{et on aura :} \quad \alpha = \alpha' C + \alpha'' C^n \quad (3)$$

équation qui permettra de tenir compte de l'absorption purement thermique et de déterminer le rendement réel.

Les réactions photochimiques d'ordre supérieur à 1 sont donc particulièrement intéressantes, mais il faut pouvoir étudier en même temps, d'une manière précise, les écarts à la loi de Beer. Une méthode différentielle, telle

(1) Warburg (Sitzungsberichte d. Königlich Preussischen Akademie d. Wissenschaften 476, 1911), détermine le coefficient d'absorption chimique comme si la transformation d'énergie avait un rendement égal à 1. La différence entre le coefficient total et ce dernier, est ce qu'il appelle le coefficient thermique.

que celle que j'ai imaginée pour mesurer l'énergie absorbée dans une réaction photochimique rendrait de grands services ; il ne serait d'ailleurs pas nécessaire, pour faire des mesures *seulement relatives*, d'utiliser une pile thermo-électrique, un autre détecteur (photoélectrique par exemple) pourrait être plus commode. Des recherches sur la variation de la vitesse d'ozonisation photochimique de l'oxygène avec la pression, et parallèlement, l'étude de l'absorption de ce gaz paraîtraient très intéressantes (1).

3° Enfin, lorsque la lumière est absorbée (sans action chimique) par des substances dont le mélange seul est capable de régir photochimiquement, le rendement effectif ne peut donner la valeur du rapport de l'énergie chimique recueillie à l'énergie de radiation dépensée pour produire le phénomène chimique ; mais on peut calculer une valeur extrêmement probable de cette quantité : le mélange des substances ayant forcément un coefficient d'absorption supérieur à celui que l'on pourrait déduire de l'absorption des corps pris isolément et de la composition du système, il est très naturel de penser que leur différence représente la valeur du coefficient d'absorption chimique.

Jusqu'ici aucune expérience n'a été tentée pour déterminer le *véritable* rendement d'une réaction photochimique. Les seules effectuées, très rares d'ailleurs, assignent aux rendements *effectifs* de faibles valeurs : par exemple dans la décomposition de NH_3 par des radiations de longueurs d'onde voisines de 2080 Å, à peine quelques centièmes de l'énergie absorbée sont utilisés pour produire de l'énergie chimique. Même dans la plupart des réactions photochimiques exothermiques, on n'arrive jamais à transformer qu'une petite quantité de substances pour beaucoup d'énergie lumineuse dépensée. Le mauvais rendement de toutes les réactions photochimiques explique le peu de parti qu'on en ait tiré en pratique, quand on ne peut utiliser pour les produire une lumière qui ne coûte rien comme celle du soleil. Il serait intéressant de savoir, dans chaque cas, si ce fait est imputable à la transformation même d'énergie lumineuse en travail chimique, ou à l'existence d'une absorption purement thermique. Il faut voir, très probablement dans ce dernier phénomène la raison des mauvais rendements dans l'ultra-violet : c'est, en effet, une propriété de la matière, même non photochimique, que l'on constate très généralement, d'être de *plus en plus opaque quand la longueur d'onde diminue*.

(1) Warburg (Sitzungsb. Akademie d. Wissenschaft, 216, 1912) a montré récemment qu'aux très hautes pressions (100 à 150 atmosphères) le rendement global de la transformation d'oxygène en ozone déterminée par les radiations 2030-2140 était voisin de 0,5, valeur *très élevée pour une réaction photochimique*. Cette propriété s'expliquerait probablement par la prépondérance aux fortes concentrations du coefficient d'absorption chimique sur l'autre coefficient d'absorption.

Rendement photochimique en lumière complexe. — Enfin, remarquons que l'on ne saurait guère considérer le rendement d'une transformation photochimique en lumière non monochromatique ; cela n'est susceptible d'aucun sens général précis ⁽¹⁾.

En effet, quand on éclaire une substance par un rayonnement complexe, il faut considérer autant de rendements qu'il y a de radiations. Le rendement global résulte non seulement des rendements partiels, mais des quantités d'énergies fournies par chacune d'elles, en sorte que le rendement en lumière complexe dépend non seulement de la nature des radiations composant le rayonnement incident, mais encore de leurs intensités respectives, de leurs coefficients d'absorption et de l'épaisseur de la substance exposée. C'est en donnant *toutes ces indications*, avec la valeur même du rendement, que ce dernier pourra avoir une signification.

II. — RELATION ENTRE L'ACTION CHIMIQUE ET L'ÉNERGIE LUMINEUSE MISE EN JEU

Draper en 1842, Hankel en 1862 et, enfin, Bunsen et Roscoë établirent la proportionnalité entre l'action chimique et l'intensité lumineuse. Énoncée sous une forme aussi générale, comme on le fait presque toujours, cette loi n'est pas exacte, quelque sens que l'on donne à l'expression intensité lumineuse : éclaircissement incident ou énergie absorbée ⁽²⁾. Je crois utile d'indiquer ici dans quels cas particuliers elle est exacte et sous quelle forme. J'indiquerai ensuite les conditions qui devraient être remplies dans une transformation photochimique donnée pour qu'il puisse y avoir rapport constant entre la cause et l'effet, indépendamment de toute circonstance expérimentale particulière ⁽³⁾.

1° Examinons, en premier lieu, le cas d'un éclairage monochromatique.

a) Supposons, d'abord, l'épaisseur de la couche de substance exposée et sa concentration assez faibles pour que l'absorption de la lumière soit négligeable. Toutes les molécules réagissantes sont soumises au même éclaircissement de ε watts par cm^2 fourni par la source de longueur d'onde λ . Si l'on désigne par dQ la quantité de matière transformée par cm^3 et dans le temps dt , on

(1) A moins qu'il ne s'agisse d'une transformation dans laquelle il y ait proportionnalité, quelles que soient les conditions de l'expérience, entre l'action chimique et l'énergie absorbée, fait qui n'a jamais été signalé jusqu'ici (voir Note II).

(2) Sur l'opposition entre les conceptions « Intensité » et « Absorption », voir C. Winther Zeitschrift f. Wiss., photographie 7, 66, 1909.

(3) A. Tian. Comptes Rendus 156, 1601, 1913.

peut accepter, dans ces conditions, comme vérifiée très généralement par l'expérience ⁽¹⁾, la proportionnalité entre l'action chimique et l'énergie lumineuse εdt reçue :

$$dQ = \varphi \varepsilon dt \quad (1)$$

φ est une constante caractéristique du phénomène ; on peut l'appeler « pouvoir photochimique de la radiation λ pour la transformation réalisée » : La quantité φ est donc la vitesse de la réaction pour l'éclairement 1 produit par la radiation λ . Cette vitesse varie avec les conditions de l'expérience, température, concentration C de la matière réagissante. Par exemple, si la réaction est d'ordre n on aura

$$\varphi = K C^n$$

Enfin, point sur lequel il faut insister particulièrement, φ *varie avec la nature de la radiation incidente*. Le pouvoir photochimique n'est pas le même pour les différentes réactions, il croît pour la plupart des réactions photochimiques, quand on se déplace vers les petites longueurs d'onde ; ce fait constaté depuis longtemps avait amené même à considérer comme seules capables d'effectuer des réactions chimiques, les radiations violettes et ultra-violettes que l'on a appelé longtemps pour cette raison les radiations « chimiques ». Cette propriété très marquée pour ces rayons n'est, d'ailleurs, pas due à ce que les diverses sources les émettent avec une énergie particulièrement grande ; au contraire, le qualificatif « calorifique » que l'on donnait aux radiations de plus grande longueur d'onde en fait foi, mais bien à ce que le *pouvoir photochimique* des radiations violettes et ultra-violettes est, dans la plupart des cas, vraiment très grand. Nous considérerons donc comme un fait très général que le coefficient φ *varie avec la longueur d'onde*.

b) Si l'épaisseur l du système est notable, eu égard à la concentration pour que l'absorption de la lumière ne soit pas négligeable, on considérera ce qui se passe par cm^2 dans une tranche d'épaisseur dx à la distance x de la surface éclairée. La quantité de matière transformée sera

$$d^2Q = \varphi dx \varepsilon e^{-ax} dt.$$

a étant la constante d'absorption pour la radiation λ , et, pour toute la masse,

$$dQ = \varphi \varepsilon dt \cdot \int_0^l e^{-ax} dx = \frac{\varphi}{a} \varepsilon (1 - e^{-al}) dt$$

(1) On considère ici seulement une réaction photochimique pure (incapable de s'effectuer à l'obscurité) et irréversible. On suppose de plus qu'aucun phénomène d'induction photochimique ne se manifeste.

il n'y a plus proportionnalité entre l'énergie reçue εdt et l'action exercée (à moins de considérer le système sous une épaisseur toujours la même), mais, par contre, $\varepsilon (1 - e^{-a l}) dt$ représentant l'énergie absorbée, il y aura rapport constant, quelle que soit l'épaisseur, entre cette énergie et l'action chimique.

Pour qu'il y ait, d'une façon générale, proportionnalité entre la cause et l'effet infiniment petit, quelles que soient les conditions de l'expérience (température, dilution de la substance, etc...), il faut que le coefficient de proportionnalité $\frac{\varphi}{a}$ conserve une valeur invariable dépendant seulement de la radiation et de la nature de la transformation : ce fait se présentera lorsque φ et a varieront suivant la même loi avec la température, la dilution...

Considérons, par exemple, une réaction du premier ordre, φ variera proportionnellement à la concentration, et, si la loi de Beer est applicable, a variant de la même manière, le rapport $\frac{\varphi}{a}$ restera invariable. Il y aura donc, à température constante, proportionnalité entre la vitesse de réaction et la quantité de lumière absorbée. Ce fait se présentera dans la décomposition photochimique du peroxyde d'hydrogène. Dans le cas où la réaction serait polymoléculaire pour que la proportionnalité soit vérifiée, il faudrait que la loi de Beer ne le soit pas ; si cette dernière l'était sensiblement on pourrait en déduire non seulement qu'il n'y a plus proportionnalité entre la cause et l'effet chimique, mais encore que l'absorption photochimique n'entre que pour peu de chose dans l'absorption totale et que forcément dans le cas où la réaction serait endothermique, le rendement *effectif* doit être mauvais. Tout récemment (1) M. Boll vient de signaler un exemple de ce genre : dans l'hydrolyse de l'acide chloroplatinique, a variant comme la première puissance de la concentration (loi de Beer applicable) et φ comme la deuxième (réaction du second ordre), le rapport $\frac{\varphi}{a}$ n'est pas constant pour une transformation donnée. Ce rapport, très intéressant à considérer, mériterait le nom de *coefficient d'utilisation de la lumière*.

c) Pour une modification finie, la loi de proportionnalité ne sera vérifiée, que si le rapport $\frac{\varphi}{a}$ conserve *en outre* une valeur constante au cours de la transformation. Il en sera ainsi lorsque les produits formés sont transparents et ne catalysent pas la réaction. Ce cas se présentera dans la décomposition photochimique du peroxyde d'hydrogène.

(1) Boll. — Comptes Rendus 156, 691, 1913.

2° Considérons ensuite le cas d'un phénomène photochimique en lumière complexe.

Soit donc un rayonnement comprenant n radiations $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ fournissant en tous les points (absorption négligeable) les éclaircissements $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$ on aura évidemment

$$dQ = \varphi_1 \varepsilon_1 dt + \varphi_2 \varepsilon_2 dt + \dots + \varphi_n \varepsilon_n dt.$$

Dans cette formule les coefficients $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ relatifs aux n radiations incidentes sont *différents* puisque le pouvoir photochimique varie avec la longueur d'onde; l'expression de dQ diffère par là de celle déjà donnée par Lemoine ⁽¹⁾.

Si on fait varier tous les éclaircissements dans le même rapport, et *seulement dans ce cas*, la loi de proportionnalité entre l'énergie reçue et l'action chimique se vérifiera. On pourra confirmer ainsi en lumière complexe la loi élémentaire admise, équation (1) : J'ai vérifié de cette manière la proportionnalité entre l'énergie reçue et la quantité d'eau ou de peroxyde d'hydrogène décomposés par la lumière d'une lampe à mercure, en affaiblissant l'énergie incidente à l'aide de toiles métalliques et non d'écrans absorbants.

En couche d'épaisseur l la quantité de matière transformée, sera

$$dQ = \frac{\varphi_1}{a_1} \varepsilon_1 (1 - e^{-a_1 l}) dt + \frac{\varphi_2}{a_2} \varepsilon_2 (1 - e^{-a_2 l}) dt + \dots + \frac{\varphi_n}{a_n} \varepsilon_n (1 - e^{-a_n l}) dt$$

il n'y aura proportionnalité, en général, entre la vitesse de la réaction de réaction et l'énergie absorbée, que si l'on peut écrire Γ étant une constante,

$$dQ = \Gamma [\varepsilon_1 (1 - e^{-a_1 l}) + \varepsilon_2 (1 - e^{-a_2 l}) + \dots + \varepsilon_n (1 - e^{-a_n l})] dt$$

c'est-à-dire,

$$\frac{\varphi_1}{a_1} = \frac{\varphi_2}{a_2} = \dots = \frac{\varphi_n}{a_n} = \Gamma$$

ou encore, si le *coefficient d'utilisation des différentes radiations est le même*.

Cette condition sera rarement vérifiée : un grand nombre de substances, pour ne pas dire toutes, qui sont décomposées seulement dans l'ultra-violet ou le visible, sont opaques pour une partie au moins de l'infra-rouge ; pour elles $\frac{\varphi}{a}$ ne sera pas constant.

Enfin, comme dans le cas d'un éclairage monochromatique, il n'y aura rapport invariable entre l'énergie *absorbée* et l'effet produit par une nature déterminée de transformation, que si la valeur du quotient $\frac{\varphi}{a}$ commune à

(1) Lemoine. — Annales de Physique et Chimie, 6, 433, 1895 ; Dictionnaire de Würtz 2^{me} supplément, article Photochimie, page 902, 2^{me} colonne.

toutes les radiations, est indépendante des conditions expérimentales, et, pour une modification finie, de la présence des corps formés.

En résumé :

Pour une transformation de *nature* donnée, *quelles que soient les conditions expérimentales* (dilution, température, radiations incidentes, durée) l'action chimique n'est, en général, proportionnelle ni à l'énergie *incidente*, ni à l'énergie *absorbée*.

1° La proportionnalité entre l'effet chimique et l'énergie lumineuse *incidente* n'existe en aucun cas.

2° La proportionnalité entre l'action chimique et l'énergie lumineuse *absorbée* ne peut qu'*exceptionnellement* se présenter. La condition nécessaire et suffisante est que, pour la transformation envisagée, le coefficient d'utilisation de la lumière, rapport du pouvoir photochimique défini par la relation (1) à la constante d'absorption, soit le même pour toutes les radiations incidentes, reste inaltéré par une modification quelconque (température, dilution, etc.) des conditions du système, et demeure constant pendant que ce système se modifie à la lumière.

Cette condition n'est entièrement remplie pour *aucune transformation étudiée jusqu'ici* ⁽¹⁾.

III. — APPLICATION DE L'ACTION PHOTOCIMIQUE A LA MESURE DE L'ÉNERGIE LUMINEUSE

On fait souvent des mesures d'intensité lumineuse en utilisant diverses actions photochimiques (actinométrie). Le nombre des réactions chimiques proposées, presque toujours pour mesurer des rayonnements non monochromatiques, est considérable. Or, il faut bien le dire, les mesures ainsi effectuées, n'ont généralement pas de sens.

L'évaluation, par des procédés chimiques, de l'énergie lumineuse ne peut être correcte que dans le cas, où en se plaçant dans les conditions expérimentales *particulières et convenablement choisies*, il existe une proportionnalité entre l'action chimique et l'énergie lumineuse.

(1) MM. V. Henri et R. Wurmser (Journal de Physique (5), 3, 305, 1913) ayant constaté que dans un certain nombre de transformations photochimiques, la quantité de substance modifiée, rapportée à l'unité d'énergie lumineuse *absorbée* variait comme la constante d'absorption, en ont conclu à tort qu'une proportionnalité devait exister entre l'action chimique et la puissance lumineuse fournie. Cette conclusion eût été valable, si les auteurs avaient observé, dans ces conditions, la *constance* de la quantité de matière transformée.

1° Cas d'un éclairage monochromatique. — Un nombre assez grand de transformations pourront être utilisées. Ainsi la décomposition photochimique du peroxyde d'hydrogène, à température constante fournira, quelles que soient la dilution et la durée de l'expérience, une valeur correcte de l'énergie *absorbée*.

En réalité, l'intérêt de pareilles déterminations n'est pas tant de permettre l'évaluation d'un éclairage véritablement monochromatique (dans ce cas les piles thermoélectriques, radiomètres, bolomètres seront souvent plus sensibles et plus commodes) mais de déterminer, dans un rayonnement complexe, l'énergie *d'une* radiation à côté d'autres sans action chimique. On verra, par exemple, dans la suite de ce travail que la vitesse de peroxydation de l'eau déterminée par la lumière d'une lampe à vapeur de mercure à bas régime électrique est proportionnelle à l'intensité de la *seule* radiation 1849 fournie, à côté de beaucoup d'autres, par la source lumineuse. Voilà un cas où il est vraiment utile d'évaluer l'énergie lumineuse par un procédé chimique.

Mesure absolue d'un éclairage monochromatique. — Cette mesure sera possible lorsqu'on aura déterminé en *valeur absolue*, une fois pour toutes, le coefficient ou pouvoir photochimique φ , reliant dans chaque cas la cause à l'effet. Cette détermination est, en général, très difficile à réaliser, car il est impossible de produire un éclairage monochromatique assez intense pour permettre une mesure précise de l'effet chimique et de l'éclairage lui-même (en watts par cm^2). En effet, toutes les sources émettent un rayonnement complexe; on parvient, à l'aide d'écrans absorbants à affaiblir certaines radiations plutôt que d'autres, mais jamais à séparer nettement une d'elles. Seuls les appareils dispersifs permettent d'obtenir ce résultat, mais en affaiblissant combien les radiations ! C'est à cause de ces difficultés que les coefficients d'utilisation ont été mesurés pour si peu de réactions et un si petit nombre de radiations.

2° Cas d'un éclairage complexe. — Il résulte des conclusions précédentes qu'à l'heure actuelle il est impossible de mesurer correctement l'énergie lumineuse *complexe* même en valeur relative, si, d'une expérience à l'autre, la qualité de la lumière varie. On voit donc que l'on ne saurait fonder de grands espoirs sur cette manière de mesurer l'énergie lumineuse complexe. Tout au plus, en opérant dans des conditions toujours les mêmes, quand il s'agit de comparer des rayonnements *peu différents* une *indication* de cette nature, pourra caractériser grossièrement chacun d'eux, mais relativement au *seul phénomène photochimique pris comme type* : On a beaucoup usé, à ce sujet, de l'expression « pouvoir actinique d'une source » sans remarquer que ce pouvoir

ainsi mesuré n'a qu'une *signification très relative, sans caractère de généralité* ; d'ailleurs la pratique est là pour témoigner que les nombreux essais de mesures chimiques faits jusqu'ici, et qui pèchent tous théoriquement, ne fournissent pas d'indications vraiment utilisables sur la nature des sources lumineuses.

IV. — DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DE L'ÉNERGIE LUMINEUSE ABSORBÉE DANS UNE RÉACTION PHOTOCIMIQUE

L'évaluation de l'énergie lumineuse utilisée pour effectuer une transformation photochimique présente un grand intérêt. Elle est nécessaire, par exemple, lorsque l'on veut rapporter l'effet chimique au travail fourni, et, en particulier, quand cet effet correspondant à un accroissement d'énergie interne du système chimique, on désire déterminer le *rendement* de la transformation.

Il est possible de *calculer* la puissance radiante absorbée. Il faut alors déterminer au préalable la composition de l'éclairement incident, l'intensité de chaque radiation et le coefficient d'absorption de la substance réagissante pour chacune d'elles ⁽¹⁾. Il paraît préférable d'utiliser une méthode de mesure donnant *directement* l'énergie absorbée. Le dispositif expérimental très simple que l'on va décrire répond à ce but ⁽²⁾.

Une pile thermoélectrique dont les deux faces sont noircies est reliée à un galvanomètre. La face antérieure de la pile est éclairée par une source convenable ; l'autre face peut recevoir de même un éclairage réglable par un diaphragme, produit de préférence par la *même* source lumineuse.

On procède d'abord dans une expérience préliminaire, à une sorte de *tare* de l'appareil. On place devant une des faces de la pile, par exemple, celle qui est directement éclairée par la source, la cuve qui servira plus tard de vase à réaction ; cette cuve étant vide ou pleine d'un solvant suivant que l'on opérera avec un gaz ou une solution. On règle alors le rapport des éclairages reçus par la pile de manière à ramener le galvanomètre au zéro : cette position d'équilibre est indépendante des variations accidentelles possibles dans l'émission de la source, si les deux faces de la pile reçoivent le même rayonnement.

Le système à étudier (gaz, solution diluée) est placé ensuite dans la cuve. Du fait de l'absorption déterminée par la substance sensible à la lumière, le galvanomètre dévie d'un *angle proportionnel à la quantité à mesurer*. Il est

(1) Une évaluation de ce genre a été faite par V. Henri et R. Wurmser (Comptes Rendus 156, 1013, 1913 ; *Journal de Physique* (5), 3, 305, 1913).

(2) A. Tian Comptes Rendus 156, 1879, 1913.

possible de faire ainsi des mesures *absolues* d'énergie absorbée : il suffit, dans une troisième expérience, d'éclairer la face antérieure *seule* de la pile placée, sans interposition de cuve absorbante, à une distance déterminée d'une source dont l'énergie radiante est connue (corps noir, lampe Heffner...) et de lire la déviation du galvanomètre.

En utilisant cette méthode directe d'évaluation de l'énergie lumineuse absorbée, on évite l'emploi d'appareils dispersifs et, par suite, un affaiblissement énorme de la lumière incidente ; aussi peut-on utiliser des appareils de mesure dont la sensibilité est très ordinaire (pile thermoélectrique de Melloni, galvanomètre à cadre mobile) et avoir néanmoins des déviations bien mesurables.

On verra, dans la suite de ce travail, une application de ce dispositif expérimental à la détermination de l'énergie lumineuse absorbée dans la décomposition photochimique du peroxyde d'hydrogène.

V. — DÉTERMINATION DE L'ORDRE D'UNE RÉACTION PHOTOCIMIQUE

Dans le cas des phénomènes photochimiques, l'étude de la vitesse de réaction en fonction de la dilution se complique du fait que l'absorption de la lumière, et par suite l'éclairement des molécules réagissantes, varient avec la concentration. On a même pu dire que l'ordre des réactions photochimiques dépendait de la concentration et que, par conséquent, cette notion était illusoire pour de tels phénomènes ⁽¹⁾.

Je me propose de montrer comment il est possible de déterminer correctement, dans la plupart des cas, l'ordre d'une réaction photochimique ⁽²⁾.

1° Absorption négligeable. — Supposons d'abord que l'on puisse rendre négligeable l'absorption de la lumière *active*, en opérant avec des solutions diluées (de concentrations diverses néanmoins) et en couche suffisamment minces. Le problème à résoudre est alors identique à celui qui se pose en cinétique chimique ordinaire : $C_1, C_2, \dots, C_p$ étant les concentrations des substances réagissantes et $dQ : dt$ la vitesse de réaction, il faudra chercher les exposants $\alpha, \beta, \dots, \mu$ tels que

$$\frac{dQ : dt}{C_1^\alpha C_2^\beta \dots C_p^\mu} = \text{Constante} = K$$

(1) D. Berthelot et Gaudechon. *Comptes Rendus* 156, 707, 1913.

(2) A. Tian. *Comptes Rendus*, 156, 1758, 1913.

L'ordre total de la réaction sera $\alpha + \beta + \dots + \mu = \omega$. La constante de vitesse K est d'après une relation précédemment donnée, une fonction linéaire des éclairéments $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$ fournis par les n radiations incidentes :

$$K = k_1 \varepsilon_1 + k_2 \varepsilon_2 + \dots + k_n \varepsilon_n$$

On devra donc maintenir constant chacun des n éclairéments et, par suite, ne modifier, ni en intensité, ni en qualité, la lumière incidente au cours des expériences.

2° **Absorption totale.** — Supposons, au contraire, que l'on puisse provoquer l'absorption *totale* des radiations *actives* en opérant avec des solutions peu diluées (de concentrations diverses néanmoins) et en couches suffisamment épaisses. Admettons, puisque cela se présente presque toujours, la validité de la loi de Beer pour le système en réaction. L'équation donnant la vitesse de réaction en lumière complexe

$$\frac{dQ}{dt} = \sum \frac{\varphi}{a} \varepsilon (1 - e^{-al}) \quad (1)$$

(l épaisseur de la couche exposée, et, pour une quelconque des radiations incidentes : φ vitesse de réaction pour l'éclairement 1, ε éclairement et a coefficient d'absorption) deviendra :

$$\frac{dQ}{dt} = \sum \frac{\varphi}{a} \varepsilon$$

Diluons le système N fois, *sans changer les proportions relatives des corps en présence* (autres que le diluant, s'il s'agit d'une solution), on aura :

$$a' = \frac{a}{N} \quad (\text{loi de Beer}), \quad \text{et d'autre part :}$$

$$\varphi' = \frac{\varphi}{N^\omega} \quad (\omega \text{ ordre total de la réaction})$$

Donc la nouvelle vitesse de réaction sera liée à la première par l'équation

$$\frac{dQ'}{dt'} = \sum \frac{\varphi'}{a'} \varepsilon = \frac{1}{N^{\omega-1}} \cdot \frac{dQ}{dt}$$

Par suite, si le rapport des vitesses ainsi déterminées varie comme la puissance m de la concentration, l'ordre cherché sera $m + 1$. Ainsi dans le cas d'une réaction du premier ordre la quantité décomposée par seconde sera la même quelle que soit la dilution. Si la quantité décomposée par seconde varie au contraire avec la concentration, la réaction est plurimoléculaire. Dans ce cas la lumière active, fournie au système, entièrement absorbée, produira d'autant moins d'effet que la dilution sera plus grande (hydrolyse de l'acide chloroplatinique).

Dans ces expériences, si les produits formés ne sont pas transparents ou s'ils catalysent la réaction, on devra déterminer, autant que possible dans chaque cas, la vitesse initiale.

3° Absorption quelconque. — En lumière monochromatique, dans certains cas, on peut tenir compte de l'absorption (formule de Gros, Goldbert et Luther⁽¹⁾ par exemple). Comme on ne dispose pas facilement d'éclairements monochromatiques suffisamment intenses, on est amené, en pratique, à opérer presque toujours en lumière complexe. Il sera très difficile, en général, de ramener la vitesse de réaction à sa véritable valeur.

La méthode suivante permet de vérifier très simplement en lumière complexe qu'une réaction est ou n'est pas du premier ordre, *quelle que soit l'absorption lumineuse* ; à seules conditions que la loi de Beer soit applicable et que les substances, qui ont pris naissance, ne puissent troubler le phénomène chimique ou l'absorption lumineuse.

Exposons, à la même lumière, des couches de concentrations diverses, mais renfermant par unité de surface la même quantité de substance (épaisseur en raison inverse de la concentration). Dans l'expression de la vitesse de réaction, équation (1), les exponentielles conserveront, dans tous les cas, la même valeur. Soient alors deux expériences pour lesquelles les concentrations sont dans le rapport 1 à N, si la vitesse de réaction est *la même*, c'est que

$$\left(\frac{\varphi_1}{a_1} - \frac{\varphi'_1}{Na_1}\right) A + \left(\frac{\varphi_2}{a_2} - \frac{\varphi'_2}{Na_2}\right) B + \dots = 0$$

cette résolution étant vérifiée pour un éclairement quelconque, c'est-à-dire quelles que soient les constantes A, B . . . , on devra avoir une série d'égalités telles que

$$\frac{\varphi_p}{a_p} = \frac{\varphi'_p}{Na_p} \quad \text{ou} \quad \varphi'_p = N \varphi_p$$

autrement dit la réaction sera monomoléculaire.

J'ai utilisé cette méthode pour montrer que même en solution concentrée, *malgré la variation apparente de la constante de vitesse*, la décomposition photochimique du peroxyde d'hydrogène était une réaction du premier ordre.

Cette méthode est facile à appliquer et peut être même généralisée : par exemple, dans une réaction qui met en jeu plusieurs molécules qui, toutes, sauf une, sont transparentes ($H^2 + Cl^2$, $CO + Cl^2$, en lumière visible, etc.), on laissera constante la concentration des corps transparents et on examinera

(1) Cette formule sera établie dans la note VI, page suivante.

comme ci-dessus si le pouvoir photochimique varie proportionnellement à la concentration de la substance absorbante.

Remarque. — Si l'ordre des réactions photochimiques est souvent égal à 1, par exemple : décomposition de l'ozone (Regener), de l'acide iodhydrique (Bodenstein), du peroxyde d'hydrogène (Tian), de l'anhydride sulfurique (Coehn), de l'ammoniac (Regener), etc., il ne faut pas en conclure que cela soit une règle générale ⁽¹⁾. L'ordre *total* est de 2 dans les réactions entre la quinine et l'acide chromique (Goldberg), entre l'oxyde de carbone et le chlore (Meyer-Wildermann), dans l'hydrolyse de l'acide chloroplatinique (Boll) et de 3 dans la réaction d'addition du chlore et de la benzine (Slator).

VI. — RELATION DONNANT LA QUANTITÉ DE SUBSTANCE NON TRANSFORMÉE AU BOUT D'UN TEMPS DONNÉ D'IRRADIATION

A) **Eclairage monochromatique.** — Considérons le cas simple où la loi de Beer étant applicable et la réaction du premier ordre, les produits formés sont transparents et n'exercent sur la réaction aucune action catalysante.

On a alors α et β étant deux constantes et C la concentration à l'instant t pour Q grammes de substance exposée par cm^2 en couche de l centimètres :

$$a = \alpha C \quad \varphi = \beta C \quad C = \frac{Q}{l}$$

L'équation établie précédemment

$$dQ = \frac{\varphi}{a} \varepsilon (1 - e^{-al}) dt$$

devient
$$l dC = \frac{\beta}{\alpha} \varepsilon (1 - e^{-\alpha Cl}) dt$$

et donne par intégration

$$\text{Log} \frac{e^{-\alpha Cl} - 1}{e^{-\alpha C_0 l} - 1} = \beta \varepsilon t \quad (2)$$

Cette équation, établie dans le cas où la *lumière incidente est monochromatique* ⁽³⁾, donnera la concentration C au bout d'un temps t quelconque, C_0

(1) F. Weigert. Zeitschrift f. Wiss. fotogr. 7, 273, 1909.

(2) Ici, comme dans la suite de ce travail, le symbole *Log* désigne un logarithme népérien.

(3) M. V. Henri (Société fr. de Physique, 2 juin 1911) a appliqué cette relation à la décomposition du peroxyde d'hydrogène en lumière *complexe*. Il a déduit de deux expériences réalisées dans les mêmes conditions, mais avec des épaisseurs différentes, le « coefficient de transparence pour l'ultraviolet » du peroxyde d'hydrogène. Si l'auteur avait fait une troisième expérience, il est probable qu'il se serait aperçu de l'impossibilité de déterminer un pareil coefficient.

étant sa valeur initiale. Cette loi classique a été établie par Gross, Goldberg et Luther.

B) Éclairement complexe. — Pour pouvoir calculer encore la concentration à un instant quelconque, il faut connaître la lumière incidente ne subissant aucune modification durant l'expérience :

1° Les différents éclairagements monochromatiques ε incidents ;

2° Les coefficients d'absorption a des diverses radiations ;

3° Leur pouvoir photochimique φ .

4° Les variations de quantités a et φ avec la dilution et les modifications chimiques du système. Le problème est alors possible, mais extrêmement complexe en général.

Exceptionnellement, il est un cas où l'on peut facilement établir la loi de transformation de la substance réagissante.

Considérons un système qui exposé à un éclairage monochromatique se transformerait sans que le coefficient d'utilisation $\frac{\varphi}{a}$ varie, c'est-à dire tout système auquel la loi de Gross, Goldberg et Luther serait applicable. Soumettons-le à un éclairage complexe avec *absorption totale* des rayons actifs : une quantité constante de cette substance sera transformée par seconde. En effet l'équation

$$\frac{dQ}{dt} = \sum \frac{\varphi_i}{a} \varepsilon (1 - e^{-aI})$$

donnera, si chaque radiation (dont l'intensité est supposée constante) est entièrement absorbée :

$$\frac{dQ}{dt} = \text{constante} = v$$

donc

$$Q = Q_0 - vt$$

La quantité de matière non transformée décroît suivant une loi linéaire. Telle est la loi applicable, comme on le verra aux solutions de peroxyde d'hydrogène exposées à la lumière relativement peu pénétrante d'une étincelle d'aluminium, en couche dont la *densité* est supérieure à quelques milligrammes par cm².

VII. — VARIATION DE LA VITESSE DES RÉACTIONS PHOTOCIMIQUES AVEC LA TEMPÉRATURE.

Les réactions chimiques s'effectuent de plus en plus vite à mesure que la température s'élève. Soit V_1 la vitesse à la température t_1 , à une valeur t_2

de celle-ci correspond une vitesse V_2 donnée d'une manière approchée par une formule exponentielle :

$$V_2 = V_1 \cdot b^{(t_2 - t_1)}$$

Il est d'usage de considérer les rapport des vitesses pour un intervalle de température de 10° ; cette nouvelle constante a caractérisant la loi de variation de la vitesse avec la température s'appelle communément *le coefficient de température de la vitesse de réaction*.

On a donc

$$a = b^{10} \\ V_2 = V_1 \cdot a^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

et par suite

$$\text{Log } a = \frac{10}{t_2 - t_1} \text{Log } \frac{V_2}{V_1}$$

Il suffit donc, pour déterminer ce coefficient de mesurer le rapport des vitesses de réaction pour deux températures dont la différence est connue, on pourra calculer ensuite la valeur de la vitesse pour n'importe quelle température.

Égal à l'unité dans les transformations radioactives, le coefficient de température a a une valeur généralement comprise entre 2 et 3 pour les réactions chimiques. Dans les phénomènes photochimiques la vitesse de réaction varie beaucoup moins et la valeur de a dépasse à peine 1 dans la plupart des cas : La moyenne des déterminations effectuées jusqu'ici ⁽¹⁾ est de 1.14.

Le coefficient de température de la vitesse d'une réaction photochimique est-il indépendant de la nature de la lumière incidente ?

Cette question ne paraît pas avoir été posée par les auteurs qui ont déterminé jusqu'ici de tels coefficients ; on donne, en effet, la valeur de la quantité a trouvée pour une transformation, sans préciser la nature de l'éclairement. Il y a de grandes chances, pour que, dans ces conditions, pareille donnée ne puisse avoir une signification précise.

Considérons un éclairage monochromatique ; la lumière incidente exerce un certain effet dont la grandeur, la nature et quelquefois même le sens (par exemple ozonisation et désozonisation) varient avec la longueur d'onde. Comment admettre *a priori* une même influence de la température dans chaque cas ? S'il est fort possible que pareil fait se présente quelquefois, il paraît peut prudent d'admettre, sans vérification, qu'il en est toujours ainsi. A défaut, il faut donc spécifier en même temps que l'on donne la valeur du coefficient de température, la nature de la lumière incidente à laquelle il se rapporte.

(1) Benrath. Photochemie, Heidelberg 1912, page 225.

En général, on étudie l'influence de la température avec un *éclairage complexe*. Alors même pour une lumière incidente donnée, la nature de l'éclairement des diverses molécules du système n'est pas définie : elle ne l'est qu'exceptionnellement lorsque l'absorption *étant négligeable* le système reçoit *en tous ses points* l'éclairement incident. Donc, en général, à moins que l'on ait, par des mesures spéciales, vérifié l'indépendance de α vis à vis de λ , on *devra déterminer le coefficient de température d'une réaction en couche suffisamment mince et avec une dilution assez grande pour que l'absorption lumineuse soit négligeable, et indiquer avec la valeur trouvée, la qualité de l'éclairement incident.*

Comment vérifier l'indépendance du coefficient de température relativement à la qualité de l'énergie reçue ? Il n'est pas indispensable d'opérer en lumière monochromatique. On pourra simplement déterminer le coefficient de température de la vitesse de réaction avec deux sources émettant des rayonnements complexes mais très différents (lumière solaire, étincelle d'aluminium); pour de pareilles mesures il n'est d'ailleurs nullement nécessaire que l'intensité de la source soit constante, il suffit de réaliser en même temps deux réactions chimiques *avec la même lumière* mais à des températures différentes, en vérifiant au préalable que dans les conditions où l'on opère, les vitesses sont les mêmes à égalité de température, et au besoin en corrigeant les résultats de l'écart ainsi constaté (voir page 68).

Je n'ai pas vérifié, au cours de ce travail, que les coefficients de température des réactions de décomposition et de formation de peroxyde d'hydrogène variaient avec la longueur d'onde. Pour la première transformation on ne peut opérer qu'à des températures présentant peu d'écart (à partir de 30° la décomposition spontanée du peroxyde d'hydrogène n'est plus négligeable); dans ces conditions, il est difficile de mesurer avec précision le coefficient de température et, par suite, de mettre en évidence une variation de ce coefficient avec la nature de l'éclairage. Dans le second cas, peroxydation de l'eau exposée à la lumière extra-violette extrême, à cause de la nature même des radiations actives localisées dans l'étroite bande de l'ultra-violet de Schumann capable de franchir une couche d'air (étincelle d'aluminium) ou une certaine épaisseur de quartz (lampe en quartz à vapeur de mercure) il n'était pas possible de faire varier, dans de larges limites, la longueur d'onde de la lumière incidente. Je me suis donc contenté, dans l'un et l'autre cas, de mesurer le coefficient de température en donnant, d'une manière aussi précise que possible, la nature de l'éclairage incident.

VIII. — DÉTERMINATION DES RADIATIONS ACTIVES D'UNE SOURCE RELATIVEMENT A UNE TRANSFORMATION DONNÉE.

J'ai eu déjà l'occasion de signaler la grande difficulté qui se présente dans l'étude des reactions photochimiques en lumière monochromatique. Il en résulte la quasi impossibilité de déterminer pour une réaction donnée les différentes vitesses de réaction pour l'éclairement 1 de chaque radiation, c'est-à-dire les valeurs du pouvoir photochimique φ .

Une question plus facile à résoudre est la suivante : Étant donnée une source produisant un spectre de raies, en passant d'une radiation à la suivante le pouvoir photochimique varie par degrés sensibles ; quelles sont les radiations de la source, avec leur intensité respective qui exercent une action appréciable, autrement dit quels sont, *pour la réaction donnée* les rayons actifs de la source ⁽¹⁾ ? Comme on le voit, il ne s'agit plus de déterminer le pouvoir photochimique φ de chaque radiation, mais les radiations $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ de la source pour lesquelles les produits

$$\varphi_1 \varepsilon_1, \quad \varphi_2 \varepsilon_2, \quad \dots, \quad \varphi_n \varepsilon_n$$

ont des valeurs sensibles, et cela pour la réaction considérée.

Le plus souvent on réussit à localiser à peu près la région du spectre qui renferme les rayons utiles au moyens d'écrans absorbants. Sans doute aucune substance n'élimine complètement une radiation sans affaiblir en même temps les autres et les déductions trop précises que beaucoup d'auteurs tirent de leur emploi prêtent à critique : néanmoins ce procédé de recherches est souvent précieux.

On peut d'ailleurs déterminer d'une manière correcte, ainsi que je vais le montrer, à l'aide d'écrans absorbants convenablement utilisés, les longueurs d'onde des radiations utiles de la source et même le coefficient $(\varphi \varepsilon)$ par lequel chacune d'elle intervient dans la réaction.

Plaçons sur le trajet de la lumière incidente une substance dont la loi d'absorption, en fonction de λ soit connue et pour des épaisseurs $x', x'', x''' \dots$ de cet écran, déterminons les vitesses de réactions déterminées dans la substance sensible à la lumière, exposée en couche d'épaisseur toujours la même. On aura une série d'équations

(1) S'il est généralement possible de donner une limite précise aux radiations actives d'une source, surtout quand elle émet un spectre de raies, on ne peut qu'assigner une limite très approximative aux radiations capables, en général, de produire une transformation donnée.

$$(1) \quad V' = \varphi_1 \varepsilon_1 e^{-a_1 x'} + \varphi_2 \varepsilon_2 e^{-a_2 x'} + \dots + \varphi_n \varepsilon_n e^{-a_n x'}$$

$$(2) \quad V'' = \varphi_1 \varepsilon_1 e^{-a_1 x''} + \varphi_2 \varepsilon_2 e^{-a_2 x''} + \dots + \varphi_n \varepsilon_n e^{-a_n x''}$$

.
les indices se rapportant aux n rayons actifs à déterminer.

S'il n'y a qu'une radiation utile, les seconds membres ne renferment qu'un seul terme et les valeurs de $\varphi_1 \varepsilon_1$ et a_1 données par les deux premières équations conviennent à toutes les autres. Sinon il y a plus de deux radiations. On garde alors deux termes dans chaque équation et on résout le système formé par les quatre premières; on cherche à vérifier les autres avec les valeurs de $\varphi_1 \varepsilon_1$, $\varphi_2 \varepsilon_2$, a_1 , a_2 ainsi obtenues. Si cela est nécessaire on recommencera la résolution des équations en conservant trois termes... etc.

Quand on aura trouvé un système de plus de $2n$ équations compatibles on aura déterminé, de ce fait, le nombre n des radiations et leur coefficient d'absorption, ce qui permettra de déduire de la courbe d'absorption de la substance leur longueur d'onde respective. On confirmera ces résultats en vérifiant l'existence des radiations trouvées dans le spectre de la source.

Enfin, puisqu'on connaît les produits $\varphi \varepsilon$ relatifs à chacune d'elle, si leur énergie a été mesurée en valeur absolue, on connaîtra leur pouvoir photochimique pour la transformation réalisée. On voit donc que cette détermination, malgré sa difficulté, n'est pas inaccessible, *même par des mesures chimiques effectuées en lumière complexe* ⁽¹⁾.

La méthode est d'une application facile si le nombre des rayons actifs est petit. J'ai pu l'appliquer au cas de la formation du peroxyde d'hydrogène déterminée par la lumière d'un arc au mercure à bas régime électrique et découvrir ainsi, dans le rayonnement ultra-violet extrême de cette source, une radiation douée de propriétés chimiques remarquables.

(1) La mesure de l'énergie des radiations peut, en effet, être réalisée en lumière complexe par la méthode de MM. Fabry et Buisson (Comptes Rendus 158, 1838, 1911).

DEUXIÈME PARTIE

MÉTHODES DE MESURE ET APPAREILS

I. — PRÉPARATION DE L'EAU PURE ET DES SOLUTIONS DE PEROXYDE D'HYDROGÈNE

Ainsi qu'on le verra dans la suite, la pureté de l'eau influe beaucoup sur les phénomènes exercés par la lumière sur ce liquide ou sur le peroxyde d'hydrogène dissous. Je me suis servi constamment d'une eau très pure obtenue en redistillant, sur une matière oxydante, l'eau distillée ordinaire. Les résultats obtenus, d'ailleurs bien constants, n'étaient plus modifiés si on soumettait ce liquide à une nouvelle purification : j'avais donc ainsi la quasi certitude que les traces d'impuretés renfermées peut-être encore dans l'eau, n'avaient plus d'influence sur les phénomènes étudiés.

J'ai employé le procédé de purification de Harry Jones et Mackay ⁽¹⁾ à peine modifié. L'eau distillée du laboratoire est additionnée de permanganate de potassium et d'acide sulfurique ; la vapeur produite dans le gros ballon B, (figure 1) se dépouille d'anhydride carbonique par barbotage dans une solution (cornue C) du même sel alcalinisée par de la potasse caustique ; en même temps l'oxydation des matières organiques déjà commencée se complète dans ce milieu. Je me suis bien trouvé de disposer ensuite une longue colonne de coton de verre dans le col de la cornue et de faire subir à la vapeur un trajet ascendant pour la débarrasser totalement des particules liquides entraînées. La condensation commencée dans le tube en verre d'Iéna T T' muni des deux ampoules a et a' se termine dans un serpentín d'étain convenablement refroidi S.

Les solutions de peroxyde d'hydrogène utilisées en cours de ces recherches, soit pour être décomposées par la lumière ultra-violette, soit au contraire pour être concentrées par l'action des radiations génératrices de cette substance, ont été préparées généralement en diluant avec de l'eau distillée purifiée la solution pure à 30 % dite « perhydrol ». Ce liquide, très stable, grâce à son grand état de pureté, est contenu dans des flacons de verre ordinaire mais recouverts intérieurement d'un vernis de paraffine. Quelquefois,

(1) Harry Jones et Mackay. *Zeitschrift f. physikalische Chemie* 22, 237, 1897.

j'ai préparé des solutions de peroxyde d'hydrogène en utilisant l'action des rayons ultra-violets sur l'eau pure. On ne peut obtenir ainsi que des solutions très étendues ne dépassant guère la milli-normalité, néanmoins ce mode de préparation, outre son originalité, est intéressant par la pureté de la solution obtenue et la simplicité des matériaux chimiques mis en œuvre.

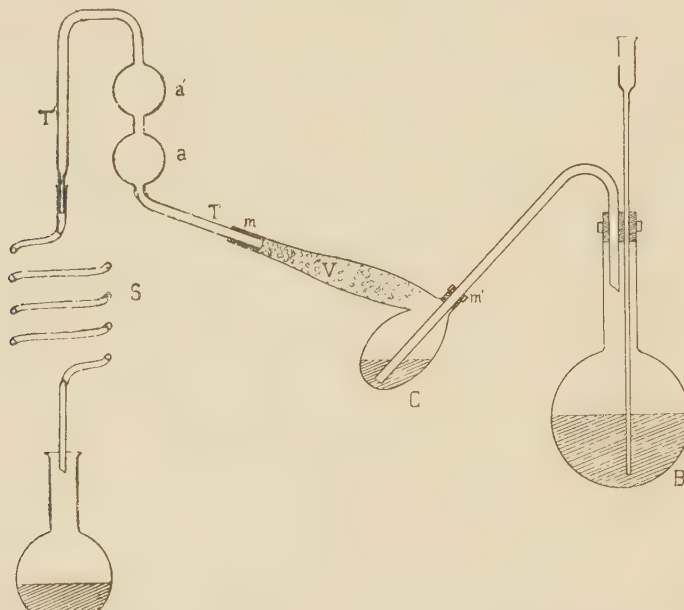


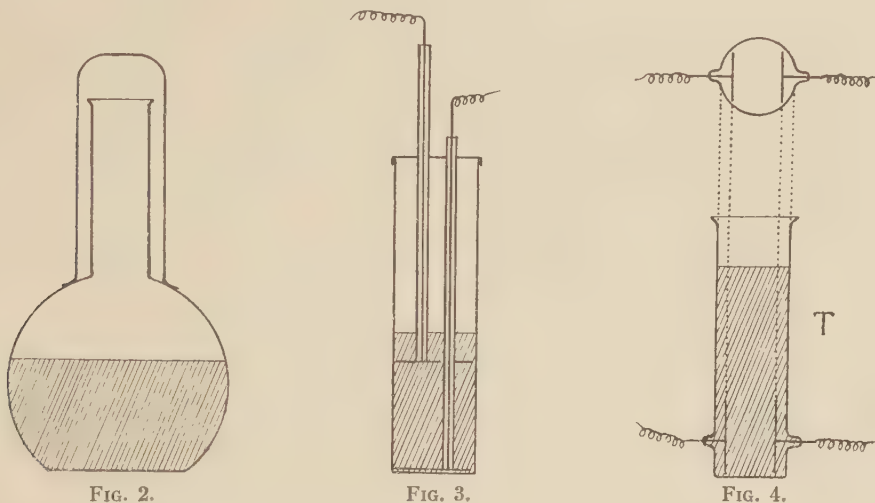
FIG. 1. — *B* ballon contenant l'eau distillée ordinaire à purifier, additionnée de $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{MnO}_4\text{K}$; *C* cornue renfermant une solution alcalinisée de MnO_4K ; *TT'* tube en verre d'Iéna avec ampoules *a* et *a'*; *m m'* joints à l'amiante; *V* coton de verre en mèches.

L'eau et les solutions de peroxyde d'hydrogène étaient conservées dans des ballons en verre d'Iéna très peu soluble dans l'eau, coiffés d'une cloche de verre (fig. 2) et placés à l'abri de la poussière dans une cage vitrée bien close.

Mesure de la conductivité de l'eau et des solutions de peroxyde d'hydrogène. — Il existe un moyen très commode et très sensible d'apprécier la pureté de l'eau : c'est la mesure de sa conductivité. Cette méthode est précieuse étant donné l'impuissance de la plupart des réactifs chimiques pour déceler aux dilutions extrêmes les substances qu'ils doivent caractériser : toutefois elle ne renseigne que sur la présence d'électrolytes — sans donner, d'ailleurs, aucune indication sur leur nature — et nullement sur l'existence des autres substances. En fait, dans l'eau traitée par le permanganate, comme il a été indiqué, on a peu de chance de trouver des impuretés non électrolytes,

des matières organiques par exemple ; les impuretés de l'eau sont plus probablement des substances telles que CO_2 , produits de la dissolution du verre, gaz ou vapeurs acides de l'atmosphère du laboratoire, etc., qui fournissent des ions dans l'eau. Dans ces conditions la mesure de la conductivité donne des indications assez précises sur le degré de pureté de l'eau.

Je me suis servi d'abord pour déterminer les résistances électriques de la méthode de Kohlrauch avec emploi du téléphone et d'un vase cylindrique à électrodes de platine horizontales (fig. 3). J'ai renoncé à cette méthode par la suite et j'ai adopté un dispositif beaucoup plus simple fournissant *sans tâtonnements* le résultat cherché.



Le vase en verre d'Iéna T muni de deux électrodes fixes (figure 4) contenant l'eau à étudier est placé en série avec un voltmètre de grande résistance sous une tension continue élevée (230 volts) de manière à rendre tout à fait négligeable la force électromotrice de polarisation. Connaissant la résistance du voltmètre, un calcul élémentaire donnait pour chaque valeur de la déviation du voltmètre la résistance correspondante. Il faut alors déterminer, une fois pour toutes, la capacité de conductivité du vase pour en déduire la propriété électrique cherchée, caractéristique de l'eau. A cet effet, je mesurais la résistance comprise entre les électrodes de platine, fixées au vase, celui-ci étant plein d'une solution de conductivité connue (KCl millinormal). Je confirmais également ce résultat, en comparant la capacité de conductivité de mon vase à celui du récipient de Kohlrauch dont la forme géométrique permet de calculer cette quantité. Ces deux déterminations concordèrent à 1,5 pour 100 près, justifiant ainsi ma méthode de mesure. Finalement, pour éviter tout calcul, je traçais une courbe donnant la conductivité de l'eau en fonction de la

déviations lues sur le voltmètre. La mesure de la conductivité d'une eau ou d'une solution dure, dans ces conditions, une fraction de minute, et le résultat s'obtient avec une précision bien suffisante (quelques centièmes). Ces indications m'ont été très précieuses et j'en ai fait un usage constant durant toutes mes expériences.

Saturées d'air, l'eau et les solutions de peroxyde d'hydrogène avaient généralement à 17° une conductivité de $1,5 \cdot 10^{-6}$ unités C.G.S., souvent moins, et, dans le vide $0,7 \cdot 10^{-6}$ environ. Quoique encore vingt fois supérieure à celle de l'eau rigoureusement pure, j'étais en droit de considérer cette conductivité comme très satisfaisante (1).

II. — DOSAGE DES SOLUTIONS DE PEROXYDE D'HYDROGÈNE

Principe. — J'ai presque toujours utilisé, comme procédé de dosage, l'oxydation du peroxyde d'hydrogène par un permanganate en solution acide, seules les conditions expérimentales différaient suivant la dilution de la liqueur à analyser.

On sait que le peroxyde d'hydrogène est capable de fixer par molécule un atome d'oxygène pour donner de l'eau et de l'oxygène ordinaire O^2



et d'autre part, que le permanganate de potassium en présence d'un acide convenable (ni réducteur, ni oxydant) tel que SO^4H^2 , cède facilement de l'oxygène naissant :



en sorte que deux molécules de permanganate de potassium sont détruites par cinq molécules de peroxyde d'hydrogène.

Les solutions normales de permanganate (renfermant $\frac{2 MnO^4K}{10}$ gr. par litre) seront décolorées par $\frac{H^2O^2}{2} = 17$ grammes de peroxyde d'hydrogène.

La fin de la réaction, lorsque l'on verse la solution titrée de permanganate dans le liquide à doser, s'aperçoit quand une légère teinte rose se développe, due à un faible excès de la solution titrante : il faut alors faire une petite correction, déterminée à part dans une expérience semblable, mais avec de l'eau pure.

Cette méthode de dosage tout à fait remarquable par sa simplicité l'est aussi par sa précision, même pour les solutions les plus diluées.

(1) Ostwald et Luther. Physikochemische Messungen p. 421.

Dispositif expérimental. — Le dosage des liqueurs renfermant des quantités notables de peroxyde d'hydrogène s'effectue sans précautions spéciales. Dans chaque cas on emploie une solution de permanganate d'un titre convenable pour que le volume versé soit d'environ 10 à 20 cm³ et la précision de quelques millièmes. Dans le cas des solutions très étendues deux difficultés se présentent : 1° la réaction sur laquelle repose la méthode est trop lente ; 2° l'excès de la solution permanganique nécessaire pour apercevoir la fin de la réaction, limite grandement la précision des mesures.

1° *La réaction doit être catalysée.* — La décoloration du permanganate de potassium, par le peroxyde d'hydrogène, est loin d'être instantanée. Il arrive fréquemment, même en solution concentrée *pure*, de voir ces substances coexister un temps appréciable sans réagir. La vitesse de la réaction est augmentée très notablement lorsque la solution renferme un sel manganéux ⁽¹⁾ ; le phénomène se catalyse donc lui-même et la réaction s'accélère rapidement : quand la dilution n'est pas très grande, le retard que met ainsi le phénomène à s'amorcer n'est pas gênant.

En milieu extrêmement étendu ($N < \frac{1}{10.000}$) le dosage de peroxyde d'hydrogène serait trop lent si l'on n'ajoutait pas au préalable un catalyseur. J'additionnais, dans ce but, la solution à doser d'une petite quantité de sulfate de manganèse. Un trop grand excès de sel serait nuisible. En effet, surtout en présence de peu d'acide sulfurique, le sulfate de manganèse et le permanganate ont une tendance à donner du bioxyde de manganèse brun colloïdal : c'est un phénomène bien connu que dans les dosages de permanganate, le petit excès de cette substance versé pour voir la fin de la réaction, communique une teinte qui, de rose au début, passe progressivement à l'orangé, puis au brun. Cette mise en liberté d'oxyde de manganèse se manifeste également au cours de l'analyse, le permanganate se trouvant forcément en excès à l'endroit même où il est versé dans la solution. Cet oxyde réagira, il est vrai, sur l'excès de peroxyde d'hydrogène mais avec une vitesse incomparablement plus faible que le permanganate dissous. En sorte qu'en milieu trop riche en sel de manganèse, avec une agitation insuffisante, il se développe une coloration jaune, très faible sans doute, mais assez persistante pour empêcher de saisir avec netteté la fin de la réaction.

2° *La solution doit être examinée sous une grande épaisseur.* — Un petit excès des solutions très étendues de permanganate de potassium (N/1000 et N/2000) nécessaire pour doser des quantités extrêmement faibles et diluées de

(1) Engel. Bulletin Société Chimique (3), 6, 17.

peroxyde d'hydrogène est difficile à saisir avec netteté. Pour faire une analyse précise il est alors indispensable d'apprécier la teinte de la solution à doser en l'examinant sur une grande épaisseur.

A cet effet, cette solution était placée dans une sorte de tube à entonnoir *T* (figure 5) de 50 cm de longueur dont l'extrémité étroite rodée *A* est fermée par une rondelle de glace *r*, mastiquée au golaz : il n'est pas avantageux de dépasser cette dimension parce qu'on exagère en même temps la teinte verte de l'eau (même pure) ; il est bon d'ailleurs de placer à côté un tube

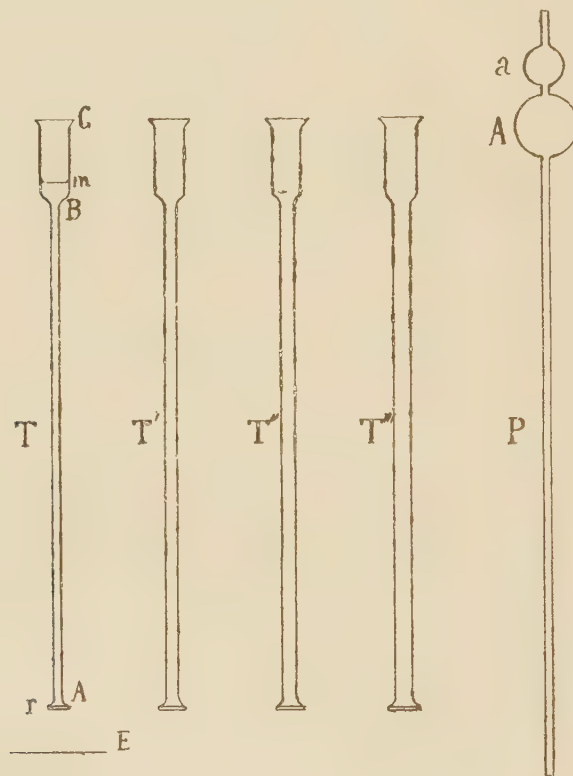


FIG. 5.

témoin identique, plein d'eau. La section de la partie *AB* était choisie de manière à ce que le niveau supérieur *m* de la liqueur à étudier soit dans la partie large *BC* du tube ; le ménisque terminant la colonne liquide est alors peu concave et on évite un fâcheux effet de divergence optique. Je disposais d'une série de paires de tubes *T*, *T'*, *T''*, etc., dont la capacité utile variait de 10 à 200 cm³ ; dans chaque cas on utilisait un tube tel que le liquide emplisse entièrement la partie de faible section *AB*. L'écran blanc *E* regardé à travers la solution était vivement éclairé, soit par la lumière du jour soit à défaut par une petite lampe à arc à charbons non minéralisés.

Enfin il faut agiter le liquide, aussi *bien* et aussi *vite* que possible. A cet effet j'aspirais la solution dans l'ampoule A de la pipette P (munie d'une boule de sûreté *a*) et je la laissais ensuite s'écouler ; deux opérations de ce genre sont suffisantes pour rendre la solution homogène.

Précision de l'analyse. — Toutes choses égales, l'apparition de la teinte rose s'apprécie mieux si la surface observée est plus grande. L'excès de la solution nécessaire pour apercevoir, sous la même épaisseur, la fin de la réaction augmentait donc moins vite que le volume du liquide à doser ; on peut admettre qu'une goutte de solution millinormale de permanganate colorait sensiblement un volume inférieur à 50 cm^3 ; pour un volume plus grand 2 gouttes, soit $0,1 \text{ cm}^3$ étaient nécessaires. Ces nombres donnent à peu près la limite de l'erreur absolue du dosage ; cette limite pouvait d'ailleurs être dépassée si la solution était colorée en jaune, au moment du virage, par du bioxyde de manganèse colloïdal. Cette circonstance ne se présentait heureusement que quand le volume de permanganate était grand, en sorte que l'erreur relative était encore petite.

Application de la méthode de dosage à la recherche du peroxyde d'hydrogène. — La méthode de dosage des solutions très étendues du peroxyde d'hydrogène ainsi décrite permet de déceler de *petites quantités* de cette substance en solution *très étendue*.

On peut, en effet, apprécier dans 50 cm^3 de solution une masse de $0,85 \cdot 10^{-6}$ gramme ce qui correspond à une concentration de $1,7 \cdot 10^{-8}$; c'est, comme on peut en juger par les nombres suivants, la limite de sensibilité des meilleurs réactifs du peroxyde d'hydrogène.

	Masse décelable	Concentration limite
Acide chromique et éther	$5 \cdot 10^{-4} \text{ gr.}$	
Acide phospho-molybdique	$1 \cdot 10^{-4}$	
Réactif au ferricyanure ferrique	$6 \cdot 10^{-6}$	
Réactif de Schœnbeim à l'iodure de potassium.	$1,5 \cdot 10^{-6}$	
Réactif de Bach.		$72 \cdot 10^{-8}$
Réactif de Islovay de Ilosva.		$20 \cdot 10^{-8}$

L'acide titanique de Schöne, très spécifique du peroxyde d'hydrogène, a une sensibilité équivalente à celle du réactif de Schœnbeim.

Enfin, il y a une autre réaction d'une sensibilité extraordinaire, c'est l'action du peroxyde d'hydrogène sur la plaque photographique. Elle paraît

être le réactif le plus sensible de cette substance *en vapeur*, puisque 0,7 à $3 \cdot 10^{-9}$ gr. de $H^2 O^2$ peuvent être ainsi décelés par condensation sur une plaque photographique froide que l'on développe ensuite. MM. Pretcht et Otsuki, qui ont signalé cette réaction, exposaient, pendant un temps très court, la plaque au-dessus d'une solution relativement concentrée de peroxyde d'hydrogène. Lorsqu'on veut appliquer cette méthode aux solutions très étendues, on est obligé de laisser la plaque pendant longtemps au-dessus du liquide à analyser, mais la vapeur d'eau condensée agit également sur la préparation photographique et l'action du développeur n'est pas la même sur la partie restée sèche et sur la zone exposée à la vapeur d'eau seule. Il faut alors comparer l'impression produite par la solution de peroxyde d'hydrogène avec celle obtenue dans des conditions aussi semblables que possible avec de l'eau pure : La réaction n'est plus ni aussi sensible, ni surtout aussi fidèle. Aux très grandes dilutions, cette méthode de recherches m'a donné de moins bons résultats que l'essai au permanganate.

III. — MESURE ET ANALYSE DE PETITES QUANTITÉS DE GAZ

On a eu, dans le cours de ces recherches, à mesurer de faibles quantités de gaz (d'un petit nombre de millimètres cubes) mélange d'hydrogène et d'oxygène, dilué dans un volume considérable de vapeur d'eau, et à faire l'analyse de ce mélange.

Description de l'appareil. — J'ai construit, à cet effet, un appareil (fig. 6) dont la partie principale est une sorte de jauge At T de Mac Leod, munie d'un eudiomètre ε . Ici la jauge ne sert pas, comme d'habitude, à mesurer la pression d'un gaz à l'aide d'un prélèvement, aussi faible que possible, mais, au contraire, à en recueillir la plus grande partie, sinon la totalité, et à mesurer sa pression après avoir réduit son volume à une valeur connue suffisamment petite. Le gaz à étudier était produit dans une cellule C renfermant de l'eau, d'un petit volume relativement à celui de l'ampoule A, le $1/7$ environ ; d'ailleurs, comme on va voir, quand on met en communication A vide de tout gaz avec C, ce n'est pas les $7/8$ du gaz contenu dans la cellule que l'on recueille, mais une fraction beaucoup plus grande. En effet, lorsqu'on permet au gaz de se détendre dans les 350 cm^3 de l'ampoule, un égal volume de vapeur saturante se produit, chasse le gaz et permet de le recueillir en presque totalité dans la jauge.

Voici un exemple : dans une expérience on a retiré, dans un « coup de jauge », un volume de $26,7 \text{ mm}^3$; si l'on pouvait négliger le balayage dû à la

vapeur, on pourrait penser que le $1/7$ de cette quantité, soit $3,81 \text{ mm}^3$, se trouve encore dans C et le tube T' T et que l'opération suivante permettra de recueillir les $7/8$ de ce résidu, soit $3,33 \text{ mm}^3$. Or, en fait, on ne recueille que $1,3 \text{ mm}^3$; c'est donc que le résidu de gaz laissé par la première opération était bien plus

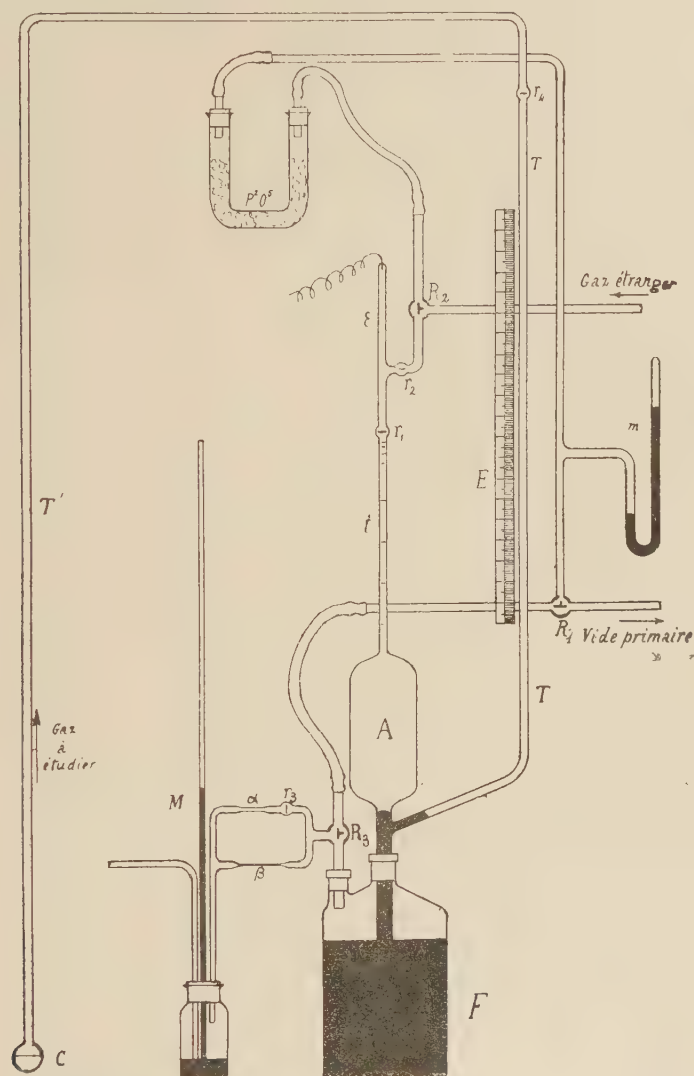


FIG. 6. — r_1, r_2, r_3, r_4 robinets à 2 voies; R_1, R_2, R_3 robinets à 3 voies; M, m manomètres.

faible. De cette expérience, on pourrait déduire que tout s'est passé comme si le rapport des capacités de la cellule et de la jauge au lieu d'être le $1/7$ n'était que $1/19,5$. Il faut remarquer, toutefois, que le balayage se produisant d'une manière différente d'une expérience à l'autre, ce rapport apparent n'est pas

constant. Aussi, ne peut-on pas déduire simplement du volume extrait dans une opération, le volume total du gaz. Il suffit heureusement de deux coups de jauge pour recueillir, à quelques millièmes près, la totalité du mélange gazeux.

Une pompe pneumatique donnant un vide nettement inférieur à la tension de la vapeur d'eau à la température ambiante m'était nécessaire pour évacuer les gaz humides extraits de la jauge. La pression de ce vide primaire se lisait au manomètre m . Ce même vide était également utilisé grâce aux robinets R_1 et R_3 pour produire une diminution de pression dans le flacon F et abaisser le mercure dans l'ampoule et la branche libre T . Le robinet R_3 permet encore de réintroduire de l'air dans le flacon F , soit à la pression ordinaire, soit comprimé (le manomètre M donne alors la valeur de cette compression) pour refouler le mercure dans la jauge. Il est indispensable que la rentrée de l'air se produise avec précaution : très lente à la fin quand le mercure va atteindre le niveau désiré dans le plan d'une division du tube gradué, elle peut s'effectuer rapidement quand le mercure chassé du flacon inférieur n'emplit encore que l'ampoule. Pour avoir, dans ces deux cas, *sans tâtonnements*, la vitesse voulue on ouvre tout grands les robinets R_3 et r_3 , et l'air s'introduit dans F par les deux étranglements inégaux α et β (ascension rapide du mercure), puis, le robinet r_3 étant fermé, seulement par le petit diaphragme β (montée très lente).

Le tube gradué t a un petit diamètre, 3,3 millimètres, afin d'augmenter la précision des mesures. Les volumes limités *depuis* le robinet r_1 jusqu'aux différents traits, et déterminés au préalable avant la soudure du tube t à l'ampoule A par des jaugeages au mercure, avaient pour valeur en cm^3 : 0,035, 0,050, 0,075, 0,100 — jusqu'à 2. L'erreur provenant de la pesée du mercure dans ces jaugeages est tout à fait négligeable, l'approximation est limitée seulement par le repérage des niveaux. On peut admettre comme maximum qu'en gravant les différents traits je me sois trompé de $0,^{\text{mm}}1$ sur leur position, et d'autant quand je produisais l'affleurement du mercure avec l'un de ces repères, soit en somme une erreur maxima constante de $0,2 \times \frac{2}{3,3} \times \frac{\pi}{4} = 1,^{\text{mm}}37$ sur l'évaluation de ces capacités.

La précision des mesures de volume allait donc en croissant avec le volume lui-même ; l'erreur relative possible passant de 5 o/o pour le plus petit à moins de 0,1 % pour le plus grand.

Mesure d'une petite quantité de gaz. — Supposons que la cellule dans laquelle se produit un dégagement gazeux contienne la petite quantité de gaz à mesurer saturé de vapeur à la température de l'eau en excès ; je mets l'am-

poule A, vide de tout gaz et de vapeur, en communication avec C. Pour cela le robinet r_1 étant fermé je fais écouler le mercure contenu dans la jauge et le tube T comme je l'ai indiqué, par le jeu des robinets R_1 et R_3 . Je laisse ensuite remonter le mercure avec une vitesse convenable et je produis différents affleurements, en lisant chaque fois le niveau de mercure dans le tube t . Ce niveau se détermine grâce à l'échelle E (en demi-millimètres). Pour chacun de ces affleurements le volume occupé par le gaz est connu, mais la pression n'est pas égale à la différence des niveaux dans les deux branches. En effet, d'abord les effets capillaires ne sont pas négligeables surtout dans le tube t de petit diamètre ; d'autre part, la pression gazeuse dans le tube T — c'est la pression de la vapeur d'eau en C, puisque la pression due au gaz est tout à fait négligeable —, n'est pas forcément égale à la tension de la vapeur en t , les températures de ces enceintes étant, en général, différentes ; enfin, les échelles placées le long des tubes t et T pour permettre de déterminer la différence des niveaux peuvent ne pas avoir leur zéro dans le même plan horizontal. On aurait donc à ajouter à la différence des niveaux une série de termes correctifs difficiles à déterminer. La méthode que j'ai employée évite ces corrections ; sa précision repose seulement sur l'exactitude de l'échelle E et sur ce que le tube T ayant, dans la région utilisée (le long d'échelle E), un diamètre constant, les phénomènes capillaires y sont de partout les mêmes. Cette hypothèse était très légitime parce que ce tube, choisi d'ailleurs spécialement, avait un diamètre intérieur relativement grand, 6 millimètres. J'opérais de la manière suivante :

Je fais affleurer le ménisque dans le tube à divers traits $x_1 x_2 \dots x_n$ tracés sur ce tube et limitant les volumes $v_1, v_2, \dots v_n$ occupés par le gaz saturé de vapeur d'eau ; en même temps je lis les hauteurs correspondantes $H_1, H_2, \dots H_n$ sur l'échelle E. Dans ces affleurements, le mercure est *toujours ascendant* en sorte que les flèches des deux ménisques ont constamment leur plus grande valeur possible et, ce qui importe, les dépressions capillaires ont des valeurs *bien déterminées*. Ensuite, éliminant le gaz du tube t , tout en y laissant de la vapeur saturante à la même température, je produisais encore *par ascension* du mercure, les mêmes affleurements $x_1, x_2 \dots x_n$ et je lisais les hauteurs correspondantes $H'_1, H'_2, \dots H'_n$, ou si l'on veut les « tares ». La différence $H_p - H'_p$ donne évidemment la pression du gaz sec, nette de toute correction, occupant le volume v_p . Les manœuvres à faire étaient :

1° Montée du mercure et ouverture du robinet r_1 : le gaz (et une partie de la vapeur) passent dans le tube eudiométrique ;

2° Fermeture de r_1 sur la colonne de mercure — afin d'éviter toute introduction de gaz dans A —, écoulement d'une partie du mercure de la jauge

dans le flacon F ; l'ampoule A se remplit alors de vapeur provenant des parois humides de cette enceinte ;

3° Remontée du mercure avec la vitesse voulue, lecture des hauteurs correspondant aux affleurements $x_1, x_2, \dots, x_n$ produits tantôt. Pendant l'ascension du mercure on voit se former de nouveau de fines gouttelettes sur le mercure et les parois, la vapeur est donc bien saturante.

Précision de la mesure. — Les n produits $(H - H')v$ doivent être égaux, ce qui fournirait $(n - 1)$ vérifications. En général, ils ne le seront pas parce que les différentes quantités H, H' et v sont entachées d'erreurs.

Considérons l'erreur relative maximum dont est affecté le produit $(H - H')v$.

$$\frac{d[(H - H')v]}{(H - H')v} = \frac{d(H - H')}{H - H'} + \frac{dv}{v}$$

L'erreur maximum absolue dv est, comme nous l'avons vu, à peu près constante et égale à $0,0017 \text{ cm}^3$. De même les erreurs que l'on peut faire dans la lecture des hauteurs sur l'échelle E sont indépendantes de ces hauteurs et on peut prendre comme limite supérieure

$$dH = dH' = 0,025 \text{ cm.}$$

On a ainsi

$$\frac{d[(H - H')v]}{(H - H')v} = \frac{2 \times 0,025}{H - H'} + \frac{0,0017}{v}$$

L'erreur relative aura le plus de chance d'être petite, pour celle de ces déterminations qui fournit l'égalité des deux termes du second membre dont le produit est constant. La meilleure mesure est donc celle pour laquelle

$$\frac{2 \times 0,025}{H - H'} = \frac{0,0017}{v}$$

$$\text{d'où} \quad v = \sqrt{P \times \frac{0,0017}{2 \times 0,025}} = 0,1845 \sqrt{P}$$

P désignant la valeur moyenne des produits. L'erreur maximum est pour

$$\text{cette expérience} \quad 2 \times \frac{0,0017}{0,1845 \sqrt{P}} = 0,01845 \sqrt{\frac{1}{P}}$$

Le tableau suivant donne le volume qu'il y a intérêt à faire occuper au gaz, suivant son ordre de grandeur, pour se placer dans les meilleures conditions, et fait connaître en même temps les limites supérieures des erreurs.

Tableau 1

Volume du gaz à mesurer en cm ³ (sous 76 ^{cm})	Valeur correspondante du produit P	Volume optimum	Limite de l'erreur en %
0,0003	0,0228	0,0278	12
0,001	0,0760	0,0508	6,7
0,003	0,228	0,088	3,8
0,01	0,76	0,16	2,1
0,03	2,28	0,278	1,2
0,1	7,60	0,508	0,67
0,3	22,8	0,88	0,38

Voici, pris au hasard, un tableau de valeurs obtenues pour le produit P dans une série de mesures :

Tableau 2

V	H	H'	$H - H'$	$P = (H - H') v$
0,500	20,7	18,1	2,6	1,30
0,400	22,7	19,35	3,35	1,34
0,300	25,0	20,5	4,5	1,35
0,200	28,45	21,75	6,7	1,34
0,150	31,4	22,35	9,05	1,357
0,100	36,25	22,95	13,3	1,33
0,050	60,95	23,55	27,4	1,37

Le nombre qui a le plus de chance de s'approcher de la vérité est celui inscrit le quatrième dans la dernière colonne, car le volume correspondant 0,200 est le plus voisin du volume optimum. Il est donc rationnel de prendre pour P sinon 1,34 tout au moins la moyenne des valeurs fournies par les expériences qui ne s'écartent pas trop de ces conditions les plus favorables. La moyenne des 3, 4 et 5^{me} nombres donne ainsi 1,345. On peut accepter 1,35 avec une erreur dont la limite supérieure est de 1,6 o/o, mais qui n'est probablement que de quelques millièmes étant donné le peu d'écart des expériences.

Il m'est arrivé souvent de me fier à la constance de la température du tube t et de la cellule C, et, par suite, de la tension de la vapeur dans ces deux enceintes et de me servir, pour mes expériences, des « tares » déterminées pour un essai précédent. Quand cette hypothèse n'était pas justifiée toutes les valeurs des H' étaient fausses d'une quantité constante et les produits P variaient dans le même sens, en croissant, par exemple, avec v si les tares étaient trop faibles. Cette particularité me faisait m'apercevoir de mon erreur, et s'il n'était plus temps quand j'effectuais mes calculs, elle me permettait de retrouver une valeur très probable de P en ajoutant, ou en retranchant au même nombre de

tous les H' de manière à faire osciller les produits P_i autour de leur valeur moyenne.

Enfin une dernière remarque qui permettait d'éviter des erreurs de lectures et au besoin de simplifier les déterminations : toutes les « tares » correspondantes devaient différer, entre elles d'une expérience à une autre, d'une quantité constante.

La mesure d'une certaine masse de gaz étant terminée, il faut sécher les parois de la jauge pour la mettre en état de servir à nouveau. A cet effet, on met cette enceinte en communication avec le vide primaire et, pour faire évaporer l'eau condensée, on abaisse le mercure jusqu'à la base de l'ampoule, sans faire communiquer toutefois le tube T avec le vide (voir fig. 6). Puis on ferme le robinet r_1 quand le mercure l'a atteint. L'appareil est alors exactement dans l'état où on l'a pris au début de la mesure.

Analyses eudiométriques. — Les mélanges d'oxygène et d'hydrogène à analyser renfermaient toujours plus des deux tiers de leur volume de ce dernier gaz. Le résidu obtenu après l'explosion provoquée par l'étincelle donne l'excès d'hydrogène sur la composition du gaz tonnant : $2 H^2 + O^2$. Il m'était possible de vérifier la nature de ce résidu en le combinant à de l'oxygène ajouté en excès. Les manœuvres étaient les suivantes :

Le mélange recueilli dans le tube eudiométrique, après la mesure déjà décrite de son volume, était comprimé par la montée du mercure dans ce tube et soumis à l'action d'une ou plusieurs étincelles d'une petite bobine d'induction jusqu'à ce que son volume ne varie plus. Une étincelle était suffisante quand la composition du mélange se rapprochait de celle du gaz tonnant ; par contre, avec des teneurs moins grandes en oxygène, on devait faire éclater plusieurs étincelles. Je me suis bien trouvé de faire passer la décharge non pas entre deux électrodes disposées latéralement dans le tube, mais entre une électrode située tout en haut et la surface libre du mercure.

Sans entrer de nouveau dans le détail des manœuvres, je dois dire comment je puis 1° faire repasser le gaz du tube eudiométrique dans la jauge et 2° le mélanger à un gaz étranger (oxygène).

1° Le gaz étant dans le tube eudiométrique dont le volume était de $1,5 \text{ cm}^3$ environ (à partir du robinet r_1) et, le robinet r_2 étant fermé, j'abaisse le mercure de façon à permettre au gaz de s'étendre dans les 350 cm^3 de la jauge. Si le gaz était sec j'aurais été sûr d'amener ainsi dans la jauge les $350/351,5$ du gaz, c'est-à-dire la *totalité* (à moins de 0,5 o/o). Mais comme le gaz est humide et que je ne pouvais pratiquement pas compter sur la diffusion pour rendre parfaitement homogène le mélange de gaz et de vapeur, je me trouvais dans l'obligation de provoquer une énergique condensation de la vapeur dans

l'ampoule A. A cet effet je refroidis une portion de la paroi à une température voisine de 0° avec du coton imbibé d'éther sur lequel je dirige un courant d'air. La majeure partie de l'eau se condense alors sur la partie refroidie, et, en particulier, des gouttelettes de ce liquide déposées sur les parois du tube eudiométrique distillent, et la vapeur produite chasse de ce tube le gaz à étudier.

2° Le tube eudiométrique étant vide, et l'hydrogène à brûler étant dans la jauge, j'introduis, par les robinets r_2 et R_2 , R_1 étant fermé, de l'oxygène sous la pression atmosphérique. En manœuvrant ensuite R_1 et R_2 on vide en partie le tube eudiométrique et on s'arrête quand la pression en m est telle, que la masse d'oxygène ainsi enfermée dans les $1,5 \text{ cm}^3$ de l'eudiomètre soit largement suffisante. Après avoir fermé r_2 , on fait ensuite passer cet oxygène dans l'ampoule, où il se mélange avec l'hydrogène, en suivant les indications ci-dessus. On mesure ensuite exactement le volume total et, après l'explosion, le volume restant. Les deux tiers de la diminution du volume donne celui de l'hydrogène.

IV. — SOURCES DE LUMIÈRE

Les seules radiations capables d'agir sur l'eau et sur le peroxyde d'hydrogène appartiennent à la région ultra-violet du spectre ; en particulier, les radiations génératrices de peroxyde d'hydrogène sont situées dans l'extrême ultra-violet, absorbable par l'eau et par l'air. Aussi, ai-je dû employer des sources de lumière riches en rayons très réfrangibles.

A part quelques expériences faites avec la lumière solaire, pour montrer justement son inactivité sur l'eau pure et son peu d'action sur le peroxyde d'hydrogène, les sources que j'ai utilisées ont été la lampe en quartz à vapeur de mercure à différents régimes électriques, et l'étincelle condensée entre électrodes métalliques.

A. — **Arc au mercure.** — C'est une source extrêmement puissante de radiations ultra-violettes et d'un emploi très commode. Le rayonnement émis dépend beaucoup de son régime électrique, et l'action photochimique, notamment sur le système eau-peroxyde d'hydrogène, est sensiblement modifiée par le passage d'un régime peu poussé (faible tension aux bornes, basse pression de la vapeur de mercure) au régime à haute tension électrique pour lequel la pression intérieure peut dépasser une atmosphère : dans le premier cas, comme on le verra dans la suite de ce travail, la lumière de l'arc au mercure détermine une peroxydation notable de l'eau ; au contraire, à un régime poussé, elle n'est guère capable que de détruire le peroxyde d'hydrogène.

a) *Lampes à haute tension.* — J'ai employé deux lampes Westinghouse et une lampe A E G construites pour fonctionner (avec self et résistance) sous 220 volts avec 3,5-4 ampères ; la tension aux bornes de la lampe seule est, en réalité, respectivement de 150 et 180 volts pour ces deux types de lampes. Leurs formes sont bien connues et ne diffèrent, l'une de l'autre, que par le mode de refroidissement (ampoule et ailettes) ; ces dispositifs permettent de faire passer dans le brûleur un courant relativement intense.

La différence de potentiel aux bornes d'une lampe à haute tension dépend à peine du courant (caractéristique verticale) ; aussi, dans mes expériences, quand j'ai eu à modifier le courant pour ramener son intensité à une valeur donnée, j'ai donc agi uniquement sur le refroidissement du brûleur. Quant à la tension, je la maintenais constante en alimentant la source à l'aide d'une batterie d'accumulateurs et, comme celle-ci aurait pu être déchargée avant la fin de l'expérience (plusieurs expériences ont duré cinq jours), je chargeais en même temps la batterie avec un courant, fourni par le secteur, sensiblement inférieur à celui pris par la lampe. Les accumulateurs n'étaient donc pas placés « en tampon », suivant l'expression des électriciens, auquel cas les charges et les décharges se seraient succédées suivant les variations de tension du réseau, entraînant des oscillations dans la force électromotrice de la batterie ; mais cette dernière fournissant toujours un faible courant, se déchargeait lentement, et on pouvait utiliser pendant longtemps le palier de la caractéristique de décharge des accumulateurs.

b) *Lampes à bas régime.* — En abaissant la tension d'alimentation et, au besoin, en plaçant un rhéostat supplémentaire sur le circuit, on peut faire fonctionner les lampes précédentes à un bas régime électrique (30 à 40 volts aux bornes — pression de la vapeur, quelques millimètres de mercure). Le mode d'alimentation avec batterie en charge partielle assurait la régularité de la tension et en même temps celle du courant, car pour un bas régime l'intensité dépend beaucoup du voltage (caractéristique très inclinée). Il faut également veiller à la constance de la réfrigération.

Enfin, j'ai utilisé une lampe à vapeur de mercure d'une construction très simple et d'une forme nouvelle destinée à supporter seulement un bas régime électrique. Cette lampe m'eût été très précieuse si je l'avais eue en ma possession dès le début de mes recherches ; je ne l'ai réalisée malheureusement qu'en dernier lieu lorsque la plupart de mes expériences étaient faites. On en trouvera ailleurs une description ⁽¹⁾.

(1) A. Tian. Comptes Rendus, t. CLVI, p. 1063, 7 avril 1913 ; *Journal de Physique*, juin 1913.

B. — **Étincelle condensée.** — J'ai employé très souvent l'étincelle entre électrodes d'aluminium dont le spectre contient, comme on sait, un triplet intense aux environs de 1860 Å. J'ai fait aussi quelques essais avec des électrodes de fer, d'argent, de zinc.

a) *Alimentation par transformateur à résonance.* — Dans la plupart des cas le condensateur (7 bouteilles de Leyde mises en parallèle, ayant en tout 0,02 microfarad) placé en dérivation sur l'étincelle était chargé par le secondaire d'un transformateur (15.000—110 volts). La tension primaire, une centaine de volts, s'obtenait en élevant, au moyen d'une bobine de self, la tension d'une petite commutatrice donnant seulement 40 volts efficaces sous une fréquence de 50 périodes : la self placée en série sur le primaire du transformateur qui décalait le courant en avance par rapport à la tension, grâce au condensateur placé sur son secondaire, provoquait une surtension par résonance. La commutatrice alimentée du côté continu par une batterie de 30 accumulateurs donnait une tension et une fréquence bien constantes ; d'ailleurs, la résonance n'était pas très aiguë pour que la tension fournie au transformateur ne soit pas trop sensible aux variations de vitesse. L'énergie consommée au primaire était de 500 watts environ. Il était difficile d'évaluer correctement celle dépensée au secondaire ; je me bornais à maintenir constant pendant une expérience le courant primaire, pour une longueur donnée d'étincelle. Je ramenaï facilement la distance explosive à être la même à l'aide d'une cale d'épaisseur fixe placée entre les électrodes au moment de leur réglage : sauf, pour des expériences un peu longues, je ne touchais pas à cette distance et constatais seulement à la fin qu'elle n'avait pas varié sensiblement.

b) *Alimentation par bobine d'induction.* — J'ai employé diverses bobines pour produire l'étincelle, avec une ou deux bouteilles de Leyde seulement et une distance explosive plus courte. Les échauffements étaient moindres qu'avec l'autre mode d'alimentation, aussi l'ai-je utilisé de préférence, lorsque l'eau en expérience entourait complètement la source lumineuse (dispositif avec moufle de quartz). J'ai eu beaucoup de difficultés à maintenir constante l'émission de l'étincelle à cause de l'inégalité des interruptions (interrupteurs Depretz, à moteur indépendant, à turbine). Dans cet ordre d'idées, je puis mentionner aussi combien est précaire, pour les courants intenses qui passent au moment de la décharge, le contact entre l'armature interne des vieilles bouteilles de Leyde de nos laboratoires et la prise de courant : un très fort ressort en laiton constitué par quelques spires de gros fil introduites à l'intérieur s'applique bien sur le papier d'étain et assure un excellent contact.

Enfin, une autre question, quoique secondaire, a dû être prise en considération. Quand l'étincelle est alimentée par le transformateur à résonance,

elle produit un bruit assourdissant difficilement supportable pour l'opérateur et ceux qui travaillent dans le même laboratoire. Pour amortir ce bruit, j'ai placé d'abord l'eau en expérience et la source lumineuse sous une grande cloche ; malheureusement l'atmosphère de celle-ci ne tardait pas à contenir une quantité d'ozone et de vapeurs rutilantes suffisantes pour arrêter presque complètement les rayons actifs. J'ai dû construire une petite cage vitrée convenablement ventilée : placé immédiatement au-dessus de l'étincelle, un long tube de verre de cinq centimètres de diamètre, au milieu duquel était une petite flamme de gaz, déterminait un tirage énergique. Dans les expériences où l'étincelle était produite au fond d'un tube à essai en quartz une aspiration provoquée par une trompe produisait le même résultat.

V. — PHOTOGRAPHIE DES SPECTRES ULTRA-VIOLETS.

Au cours de ces recherches, j'ai dû analyser le spectre ultra-violet de différentes sources. Les radiations de longueur d'onde supérieure à 2.000 angströms ont été photographiées sans difficulté avec un spectrographe en quartz dans l'air, déjà décrit ⁽¹⁾. Pour celles de fréquence plus grande, absorbées par ces deux milieux, il faut utiliser un appareil ne comportant plus de quartz et placé dans le vide, ce qui complique beaucoup la photographie des spectres en même temps que la construction du spectrographe. Les rares instruments que l'on ait construits jusqu'ici (pas en France à ma connaissance) comportent soit de la fluorine (Schumann), soit un réseau (Lyman). Les premiers ne permettent pas d'étudier l'ultra-violet au-delà de 1200 environ et ne se prêtent pas aussi facilement que les appareils à réseau aux déterminations de longueur d'onde. Néanmoins, comme les mesures que j'avais à effectuer ne pouvaient s'étendre dans l'ultra-violet très lointain à cause de la présence obligée d'une lame soit d'air (étincelle), soit de quartz (enveloppe des arcs à mercure), et que d'autre part le repérage des raies était facile à faire pour cette région par comparaison avec des spectres connus, j'ai préféré construire un spectrographe en fluorine qui fournit des spectres *incomparablement plus intenses* que ceux donnés par un réseau.

Je crois utile d'entrer dans quelques détails sur l'appareil que j'ai construit bien différent du modèle très compliqué utilisé par Schumann.

(1) Fabry et Buisson. *Journal de Physique* (4) 9. 931, 1910.

A. — Spectrographe en fluorine à vide pour l'ultra-violet extrême.

a) *Description.* — Cet appareil représenté par la figure 7 (vue de dessus) comprend :

1° Deux lentilles identiques L et L' en fluorine incolore de 25 millimètres de diamètre et d'une distance focale d'environ 14 centimètres pour $\lambda = 1850$.

2° Un prisme P de 60° de 25 millimètres de côté, en fluorine moins limpide; la lumière diffusée par les impuretés provoquait un voile sur la plaque photographique, heureusement peu prononcé pour les clichés sans gélatine.

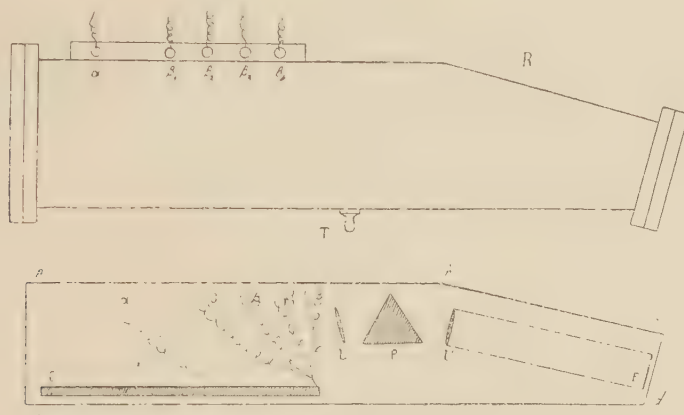


FIG. 7. — R récipient en fonte; T tubulure à vide; α , β_1 , β_2 , β_3 , β_4 entrées de courant; a b c d e plaque base du spectrographe; L, L', P, F, C coupes des lentilles, du prisme, de la fente et du porte-plaque photographique.

3° Un châssis photographique C pour plaques $6\frac{1}{2} \times 9$ permettant de faire cinq poses sur le même cliché, manœuvré de l'extérieur par des électro-aimants. Il était, en effet, indispensable pour des expériences de comparaison d'effectuer sur la même plaque, une série de photographies avec le même vide et dans des conditions aussi semblables que possible.

Le dispositif utilisé consiste à faire coulisser à frottement doux, sans jeu sensible, le châssis photographique entre deux rainures verticales percées de quatre trous d'où sortent un nombre égal de petites tiges de fer. Le poids du châssis, engagé d'abord en haut du porte-châssis, le fait descendre et reposer sur la première tige. Après la pose n° 1, un petit électro attire cette butée et la plaque tombe de 1 cm, hauteur un peu supérieure à la longueur des raies photographiées, jusqu'au deuxième arrêt. On procède alors à la photographie n° 2 et après l'attraction du deuxième clou, à la pose n° 3, etc... J'ai dû, malgré l'emploi de courants intenses dans les électros,

déterminer à coup sûr le déclenchement des butées *en provoquant un choc*. A cet effet, la partie attirée par un solénoïde SS' dont le champ est renforcé par la tige de fer fixe A , est, non pas a qui arrête le châssis, mais la pièce bmn . Celle-ci, quand l'électro est excité, prend une vitesse assez grande, et un peu avant la fin de sa course, grâce à l'étranglement mn , entraîne brusquement la tête du clou a , provoquant ainsi la chute de la plaque. Les quatre petits électros ont seulement 1 cm de diamètre extérieur et 5 cm de long. Ils fonctionnent avec trois accumulateurs.

4° Enfin le spectrographe proprement dit était logé dans un récipient en fonte R (figure 7) étanche à l'air. Grâce à la disposition tout en longueur des différents organes, grâce surtout à la grande obliquité de la plaque photographique sur la direction des rayons incidents, déterminée par le non achromatisme des deux lentilles, ce récipient ne présente pas un grand encombrement. C'est un tube de fonte de 53 cm de longueur à section rectangulaire 11×12 , fermé en avant par une plaque de fonte portant une

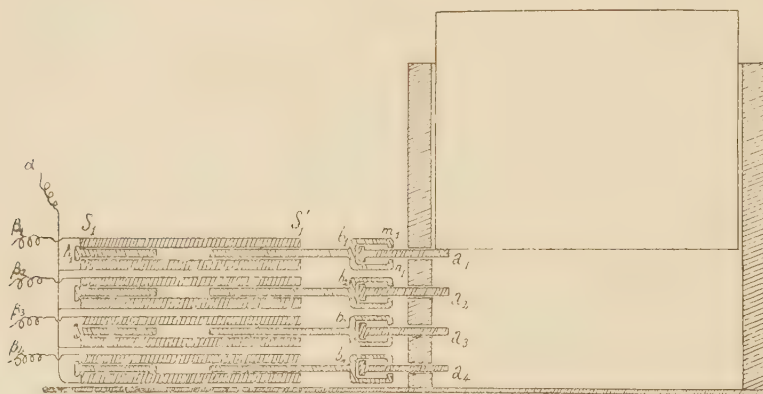


FIG. 8. — Dispositif de déclenchement de la plaque photographique.

petite fenêtre de fluorine permettant d'éclairer la fente du spectrographe, et à l'arrière, par une autre plaque de fonte s'appliquant exactement sur l'orifice rodé du tube; une rondelle de caoutchouc graissée assure l'étanchéité du joint, grâce à la force énorme (plus de 100 kilos) qui l'écrase lorsque le vide est fait dans l'appareil.

b) *Régla*ge du spectrographe. — La région intéressante du spectre était comprise entre 1800 et 1900 angströms. C'est pour elle que j'ai réglé mon appareil.

1° Le collimateur ayant été mis au point pour l'infini en lumière du sodium en se servant d'une lunette achromatique mise elle-même au point pour des objets éloignés, j'ai diminué le tirage d'une certaine quantité

(27 mm) facile à calculer connaissant les indices de la fluorine pour la raie 1854 de l'aluminium et pour la radiation 5893 du sodium.

2° Le prisme est placé après le collimateur dans un collier mobile autour d'un axe. On le met d'abord au minimum de déviation en lumière jaune, puis on le tourne d'un angle dont on calcule une valeur approchée comme suit :

En lumière du sodium on a

$$\sin \frac{\frac{\pi}{3} + D}{2} = n \sin \frac{\pi}{6} = \frac{n}{2}$$

Si l'indice varie de dn (ici 0,08) la déviation varie de dD telle que

$$\frac{1}{2} \cos \frac{\frac{\pi}{3} + D}{2} dD = \frac{dn}{2}$$

$$\text{d'où} \quad dD = dn \frac{1}{\sqrt{1 - \sin^2 \frac{\pi/3 + D}{2}}} = 2 \frac{dn}{\sqrt{4 - n^2}}$$

la valeur moyenne de l'indice est 1,47. On a donc

$$dD = 2 \frac{0,081}{\sqrt{4 - 1,47^2}} = 0,12 \text{ radian.}$$

Il faut donc faire tourner le prisme d'un angle moitié 0,06 radian et chercher les rayons émergents dans une direction faisant un angle de 0,12 radian avec celle suivie précédemment par les rayons jaunes ;

3° Inclinaison de la plaque photographique. La direction du faisceau à la sortie du prisme étant repérée, un calcul classique donne l'angle α que doit faire la normale à la plaque avec la direction du faisceau émergent, pour tenir compte du non achromatisme des deux lentilles. On trouve ainsi $\alpha = 73^\circ$;

4° Fixation des différents organes et réglage définitif. Les diverses parties du spectrographe sont fixées sur une plaque de laiton pouvant glisser dans le canal de fonte. On ne procède d'abord qu'à une fixation provisoire à la glu marine pour pouvoir retoucher aux positions approximativement déterminées par le calcul. Quand, après avoir fait un certain nombre de photographies, on a disposé convenablement les différents organes, on visse solidement ces derniers sur leur base commune. Enfin, on parachève le réglage en dernier lieu en modifiant le tirage du collimateur, de manière à obtenir la raie 1849 du mercure avec la plus grande netteté possible.

La figure 7 montre la disposition tout en longueur des différentes parties de l'appareil. L'obliquité de la plaque photographique est extrêmement prononcée ;

si elle provoque un fâcheux élargissement des raies, cette particularité m'a permis de diminuer beaucoup les dimensions transversales du spectrographe.

B. — Plaques photographiques

Au-dessous de 3000 angströms, la gélatine présente une notable opacité qui croît avec la fréquence de la lumière et qui, pour $\lambda = 1900$, devient telle que les plaques ordinaires au gélatino-bromure sont fort peu sensibles. Le bromure d'argent est toujours modifié, mais l'impression est simplement superficielle et les noirs peu accusés. Comme, d'autre part, ces préparations sont très sensibles à la lumière de plus grande longueur d'onde, on ne gagne pas à poser longtemps ce qui accentue en même temps le voile inévitable dû à la lumière étrangère (provenant surtout de la diffusion par le prisme). Pour cette raison, il est plus commode d'employer les plaques au lactate d'argent destinées à l'obtention des positifs, que d'utiliser les préparations sensibles au gélatino-bromure.

La véritable solution consiste à préparer des plaques spéciales, comme l'a fait Schumann, ne renfermant pas de gélatine ou seulement des traces destinées à augmenter l'adhérence du dépôt sur le verre. Je ne décrirai pas le mode opératoire donné avec beaucoup de détails par ce savant : en suivant assez fidèlement ses indications, j'ai préparé, d'abord, des plaques au bromure d'argent, puis, pour avoir une sensibilité plus grande, à l'iodo-bromure. Pour beaucoup de plaques, le dépôt manquait de régularité ; néanmoins, les résultats étaient très satisfaisants : les raies ultra-violettes extrêmes se dessinaient avec vigueur, alors que les plaques, peu sensibles au reste du spectre, n'accusaient pas ou presque pas de voile.

TROISIÈME PARTIE

DÉCOMPOSITION DU PEROXYDE D'HYDROGÈNE PAR LA LUMIÈRE ET PAR L'OZONE

CHAPITRE PREMIER

STABILITÉ DU PEROXYDE D'HYDROGÈNE

Avant d'étudier la décomposition du peroxyde d'hydrogène par la lumière et par l'ozone, il paraît utile de rappeler ce que nous savons sur la stabilité du peroxyde d'hydrogène considéré isolément.

La décomposition du peroxyde d'hydrogène étant accompagnée d'un dégagement de chaleur, aux basses températures, ce corps ne peut exister qu'à l'état de faux équilibre. A la température ordinaire, les exemples ne manquent pas mettant en évidence cette propriété. C'est d'abord la décomposition déterminée par beaucoup de catalyseurs (peroxydes, métaux colloïdaux, etc.),



sa facile réduction par les corps oxydables,



et enfin l'action des corps oxydants fournissant de l'oxygène actif en quantité égale à celle libérée par le peroxyde d'hydrogène :



Ces trois types de réaction résument les propriétés les plus intéressantes de cette substance.

Cependant le peroxyde d'hydrogène *pur* à la température ordinaire se décompose fort peu. Si l'on soustrait ce corps à l'action des corps poreux, des poussières et même du verre, en recouvrant d'une couche de paraffine les vases qui le contiennent, il peut demeurer, même en solution concentrée, pendant longtemps sans décomposition sensible. Les solutions étendues avec de l'eau distillée ordinaire des laboratoires se comportent irrégulièrement et,

le plus souvent, se décomposent vite. La présence de poussières, particulièrement de matières colloïdales, est à éviter, surtout si la solution est alcaline. la présence de bases active énormément en effet la décomposition du peroxyde d'hydrogène impur. C'est pour cette raison que l'on acidule les solutions commerciales, afin d'assurer leur conservation. Les solutions dont j'ai fait usage, préparées comme il a été dit, se décomposaient extrêmement peu, à peine 1 o/o par mois : toutefois il m'est arrivé de constater exceptionnellement des taux de décomposition plus grands ; il est probable qu'alors le liquide avait reçu une souillure accidentelle.

Quand on élève la température des solutions de peroxyde d'hydrogène, même en prenant toutes les précautions nécessaires pour en assurer la stabilité, on constate une destruction de cette substance, d'autant plus rapide que la température est plus élevée. En effet si l'on se rapproche alors du véritable domaine de stabilité du peroxyde d'hydrogène qui existe aux très hautes températures de préférence au système $2 \text{ H}_2 \text{ O} + \text{O}_2$, on doit remarquer qu'aux températures ordinaires, l'équilibre final possible entre le peroxyde d'hydrogène et ses produits de décomposition correspond à une teneur si infime ⁽¹⁾ en $\text{H}_2 \text{ O}_2$, que l'effet d'une élévation modérée de la température n'est guère que d'augmenter la vitesse de cette décomposition pratiquement illimitée.

Loi de la décomposition spontanée. — La dynamique du phénomène est intéressante à connaître. Nernst a étudié la destruction spontanée de la vapeur de peroxyde d'hydrogène ⁽²⁾. Il a trouvé la loi des réactions bimoléculaires conformément à l'équation



Récemment Lemoine ⁽³⁾ a trouvé que la décomposition de cette substance en *solution* est au contraire une réaction du premier ordre, et de plus que l'eau intervient comme catalyseur, en sorte que la vitesse de réaction est donnée par l'expression : $\frac{dc}{dt} = K. c. x.$

dans laquelle c et x sont les concentrations relatives à $\text{H}_2 \text{ O}_2$ et $\text{H}_2 \text{ O}$. Ce résultat inattendu semble en contradiction non seulement avec celui trouvé par Nernst, mais avec des expériences effectuées par Wolfenstein ⁽⁴⁾ dans ses recherches sur la préparation et la concentration du peroxyde d'hydrogène.

(1) Nernst. Zeitschrift f. chemie 46, 720, 1903.

(2) Nernst. Zeitschrift f. electrochemie 11, 710, 1905.

(3) Lemoine. Comptes Rendus, 155, 12, 1912; Bull. Société chimique, 5 janvier 1913.

(4) Wolfenstein. Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft 27, 3307, 1894.

Le but de ce dernier auteur était purement pratique et, probablement à cause d'un réglage insuffisant de la température, ses expériences présentent entre elles des écarts sensibles.

Quoiqu'il en soit, voici les nombres fournis par Wolfenstein et les valeurs des constantes de vitesse

$$K_1 = \frac{1}{t} \text{Log} \frac{C_0}{C} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$$

que j'ai calculées dans l'hypothèse où la réaction serait soit du premier ordre, soit du deuxième ordre.

N° de l'essai	C_0	C_0/C	K_1	K_2
1	9,3	96,9	0,033	0,0035
2	47,7	82,5	0,194	Moyenne 0,0044 } 0,2470 } Moyenne 0,0058
2 bis	48	74,1	0,30	
3	68,1	74,05	0,30	0,0051

Ces expériences assez grossières ne donnent aucune valeur vraiment constante ni pour K_1 ni pour K_2 ; mais alors que le premier varie, toujours dans le même sens, et dans le rapport de 1 à 9, l'autre coefficient varie beaucoup moins entre des limites cinq fois plus resserrées. D'autre part, les vitesses de décomposition observées par Lemoine sont incomparablement plus grandes que celles trouvées par Wolfenstein; Lemoine mentionne, en outre, que certaines de ses solutions se décomposaient très lentement. Ne pourrait-on expliquer tous ces faits en supposant que les solutions de cet auteur renfermaient fréquemment des impuretés (provenant probablement de l'eau distillée employée sur laquelle l'auteur ne donne aucun renseignement), par exemple des poussières, qui déterminaient une décomposition du peroxyde d'hydrogène, beaucoup plus prononcée que celle (du deuxième ordre) réalisée entre les seules molécules de cette substance? Comme on le verra par la suite, la présence de traces indosables chimiquement d'impuretés communiquée à l'eau *distillée ordinaire* un pouvoir décomposant sur le peroxyde d'hydrogène très grand à la lumière ultra-violette; ces substances étrangères n'exerceraient-elles pas aussi une action catalysante dans la destruction spontanée du peroxyde d'hydrogène à une température un peu élevée? L'analogie que présente l'ozone et le peroxyde d'hydrogène pour un si grand nombre de leurs propriétés confirmerait aussi cette hypothèse: Warburg ⁽¹⁾ a montré que la décomposition spontanée de ce gaz était le résultat de réactions simul-

(1) Warburg. Annalen d. Physik 4, 1286, 1902.

tanées, l'une monomoléculaire provoquée par une action de parois ou de poussières, l'autre bimoléculaire devant être considérée comme la décomposition propre de l'ozone.

Le deuxième résultat trouvé par Lemoine à savoir l'action catalysante de l'eau, paraît difficile à expliquer. Les conditions de ses expériences s'éloignent d'ailleurs beaucoup de celles des systèmes dilués pour lesquels les lois de la dynamique chimique sont applicables. Il paraît utile d'élucider définitivement ces questions intéressantes par de nouvelles recherches.

CHAPITRE II

DÉCOMPOSITION DU PEROXYDE D'HYDROGÈNE PAR LA LUMIÈRE ⁽¹⁾

A. — Nature des radiations actives

La lumière solaire agit sur le peroxyde d'hydrogène pour le décomposer en eau et oxygène. Cette réaction a été signalée la première fois par A. Downes et T. P. Blunt ⁽²⁾ et confirmée par d'Arcy ⁽³⁾. Ces auteurs ont signalé en même temps la notable absorption par le verre de la lumière active. Celle-ci est constituée en effet par les rayons les plus réfrangibles du rayonnement solaire qui s'étend jusqu'à 3000 angströms environ ; or, on sait que le verre en épaisseur un peu notable affaiblit beaucoup les rayons de longueur d'onde inférieure à 3500 Å.

La lumière très riche en radiations ultra-violettes d'une lampe en quartz à vapeur de mercure, exerce une action destructive intense sur le peroxyde d'hydrogène ⁽⁴⁾. Les rayons actifs de la lampe sont presque uniquement localisés dans la région du spectre compris entre 2500 et 3000 Å. Aussi une lame de verre de 1 mm. intercalée sur le trajet des rayons arrête-t-elle presque la décomposition photochimique : la vitesse de la réaction est réduite au 1/25 de sa valeur environ ; avec les rayons ultra-violets solaires de plus grande

(1) J'ai dû placer cette étude avant celle de la décomposition photochimique de l'eau parce qu'il est possible de réaliser le premier phénomène indépendamment du second.

(2) A. Downes et T. P. Blunt. *Nature* 20, 521, 1879.

(3) D'Arcy. *Philos. Magazine* VI, 3, 42, 1902.

(4) Thiele. *Ber. d. deutschen chem. gesellschaft.* (4) 40 4914, 1907.

longueur d'onde l'affaiblissement de la vitesse de décomposition provoqué par l'interposition d'une lame de verre est moins sensible.

D'une manière générale, on pourra considérer 3500 comme la limite approximative ⁽¹⁾ des rayons actifs.

L'activité de la lumière sur le peroxyde d'hydrogène croît avec la fréquence.

— Quoiqu'on ne puisse être très affirmatif, tant que l'on n'aura pas déterminé avec différents éclairissements monochromatiques *exactement connus* (en watts par centimètre carré), le pouvoir photochimique φ en fonction de la longueur d'onde de la lumière, il paraît bien qu'il en soit ainsi. En effet, ce sont les sources qui produisent beaucoup d'ultra-violet lointain qui se montrent les plus actives : l'arc au mercure plus que le soleil, et l'étincelle d'aluminium où beaucoup d'énergie est émise sous forme de radiation 1860 ⁽²⁾, plus encore que la lampe à mercure pour laquelle la puissance lumineuse émise en-dessous de 2500 Å. est relativement faible.

B. — Absorption de la lumière par le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène doit être et est absorbant dans l'ultra-violet. Ce phénomène, signalé par Hartley ⁽³⁾, a été étudié par Rosanow ⁽⁴⁾ jusqu'à la longueur d'onde 2135 ; j'ai complété ces données par des photographies dans l'ultra-violet extrême.

L'absorption du peroxyde d'hydrogène croît régulièrement avec la fréquence de la lumière : on voit constamment (Figure 9, Planche I) la limite du spectre rejeté vers la partie visible lorsqu'on augmente la quantité de peroxyde d'hydrogène placé sur le trajet de la lumière : il n'y a donc pas, comme cela se présente pour l'ozone, une bande de transparence dans la région des courtes longueurs d'onde.

La même figure montre encore que l'absorption du peroxyde d'hydrogène pour l'ultra-violet extrême n'est cependant pas telle que les solutions de cette substance milli et même centinormales puissent être considérées comme sensiblement plus opaques que l'eau. J'aurai, plus tard, à utiliser cette propriété.

(1) On ne saurait, en effet, assigner une limite précise (voir la note page 31, 1^{re} partie).

(2) Pflüger. *Annalen der Physik*, 13, 890, 1904.

(3) Hartley. *J. chem. Soc.* 39, 111, 1881.

(4) Rosanow. *J. Société Physico-Chimique russe*, 44, 1146, 1912.

Dans l'infra-rouge, le peroxyde d'hydrogène est absorbant ⁽¹⁾ et non décomposé; l'absorption de la lumière qui se manifeste dans cette partie du spectre n'est donc pas de nature photochimique. Comme au contraire à partir de 3500 Å. environ le coefficient d'absorption α et le pouvoir photochimique φ varient dans le même sens, on peut penser qu'il y a une relation de cause à effet entre ces deux phénomènes, et même que le rapport $\varphi : \alpha$ (coefficient d'utilisation de la lumière) serait constant. Si ce fait remarquable se présentait on pourrait être certain de retrouver toujours une même masse de peroxyde d'hydrogène décomposé pour une même quantité d'énergie absorbée sous forme de radiations ultra-violettes. Comme déjà pareille propriété se présente lorsque l'éclairage incident restant le même, on fait varier la dilution ⁽²⁾, on trouverait une vérification à température constante de la prétendue loi générale de proportionnalité entre l'action chimique et l'énergie lumineuse. On verra plus loin, par des mesures directes d'énergie absorbée et d'action chimique exercée, qu'il n'en est rien : α croît plus vite que φ lorsque la longueur d'onde diminue.

C. — Étude de la vitesse de décomposition photochimique du peroxyde d'hydrogène

a) ÉTUDE DE LA VARIATION DE LA VITESSE DE RÉACTION AVEC LA CONCENTRATION ⁽³⁾

La vitesse des réactions chimiques dépend de la concentration des molécules réagissantes. On a vu que lorsque ces molécules sont identiques, cas qui se présente dans la décomposition du peroxyde d'hydrogène, l'ordre de la réaction est l'exposant n dont il faut affecter la concentration C pour que

$$\text{l'expression } K = \frac{1}{C^n} \cdot \frac{dC}{dt} \quad (1) \quad \text{soit constante.}$$

On peut donc déterminer cet ordre, soit en étudiant la loi de dilution spontanée d'une solution de peroxyde d'hydrogène à la lumière ultra-violette, soit, et cette méthode est bien préférable, en mesurant la vitesse de réaction

(1) Friedel. Wied. Annalen, 55, 453, 1895.

(2) On montrera bientôt que la décomposition photochimique du peroxyde d'hydrogène est une réaction du premier ordre, et que la loi de Beer est applicable aux solutions de cette substance.

(3) A. Tian. Comptes Rendus, 151, 1040, 1910.

avec diverses solutions ; on évite ainsi, comme le remarque Van't Hoff ⁽¹⁾, l'influence de diverses causes perturbatrices qui surviennent souvent au cours d'une réaction et en modifient complètement la marche, et on peut faire varier la concentration dans de *très larges limites*.

D'ailleurs, pour avoir une précision suffisante dans les mesures, il est nécessaire d'exposer la solution pendant un temps assez long, pour que la variation de concentration soit mesurable. On ne déterminera pas alors la vitesse $\frac{dC}{dt}$ mais les valeurs initiales et finales C_0 et C_1 de la concentration et l'expression (1) intégrée

$$K_1 = \frac{1}{t} \text{Log} \frac{C_0}{C_1} \text{ pour } n = 1 ; \quad K_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_0} \right) \text{ pour } n = 2 ; \text{ etc.,}$$

indiquera laquelle des quantités K reste constante.

Méthode et dispositions d'expériences. — Je me suis placé dans des conditions qui amènent une décomposition totale du peroxyde d'hydrogène. Quand on utilise l'ensemble des radiations ultra-violettes émises par une lampe en quartz à vapeur de mercure, cette destruction est limitée par la formation inverse de peroxyde d'hydrogène ; mais on verra également dans la suite de ce travail que la production de ce corps, à partir de l'eau, est réalisée par les rayons extrêmes du spectre ultra-violet absorbables par l'air, en sorte qu'il suffit d'intercaler entre la solution et la source une certaine épaisseur d'air (ici 70 cm.) de *préférence avec un régime poussé* de celle-ci (150 volts aux bornes), pour abaisser la teneur limite à moins de 0,00005 gr. par litre.

Les solutions de concentrations diverses étaient exposées dans des capsules de porcelaine à fond plat paraffinées à l'intérieur et refroidies par un courant d'eau. Grâce d'ailleurs à l'éloignement de la source, l'échauffement était faible, la température moyenne de l'eau exposée ne dépassait pas de plus 0°,7 celle de l'eau de refroidissement, laquelle est restée comprise entre 16°,7 et 18°,1 durant toutes les expériences ; le coefficient de température de la réaction déterminé comme on le verra, permettait de tenir compte, quand il y avait lieu, des écarts de température. Comme il n'est pas possible d'étendre sur de la paraffine, une couche de liquide de moins de 3 à 4 millimètres, on plaçait dans chaque capsule une quantité suffisante pour en recouvrir le fond, soit 5 centimètres cubes.

Résultats. — Les premiers essais me donnèrent des résultats surprenants :

(1) Dynamique chimique, p. 198.

le peroxyde d'hydrogène, se décomposait d'autant plus vite que ce liquide était plus étendu, l'ordre de la réaction paraissait inférieur à 1. Je n'ai pas tardé à m'apercevoir que ce résultat était dû aux impuretés apportées par l'eau distillée du laboratoire et qu'au contraire les solutions pures, préparées comme il a été dit, placées dans des capsules paraffinées, donnaient des résultats tout différents. Par la suite, j'ai fait exclusivement usage de solutions pures.

Le tableau 4 donne l'ensemble des résultats obtenus avec des durées d'exposition voisines d'une heure, toutes les conditions expérimentales (autres que la concentration de la solution exposée) étant les mêmes. Quel que soit l'ordre de la réaction, pour une même concentration initiale, les quantités décomposées dans le même temps devraient être les mêmes; or, au moins pour les concentrations élevées, les quantités C_0 et C_1 étant mesurées à 0,02 — 0,03 cm³ près, on voit que les différences dans les valeurs de la concentration finale C_1 pour une même concentration initiale C_0 sont supérieures aux erreurs de dosage. De plus, pour les expériences faites *en même temps* (ce sont celles de même numéro), on ne saurait imputer pour expliquer les inégalités de la concentration finale les variations de la source lumineuse: il faut donc penser que la cause de ces écarts résulte de la présence de poussières ou d'autres souillures accidentelles des solutions.

Tableau 4

C teneur en gr. par litre, en nombre rond.

d densité en mgr. par cm³ en nombre rond.

N normalité de la liqueur titrante de permanganate.

n_0 nombre de cm³ cubes de la liqueur titrante versés dans 5 cm³ de solution non irradiée.

n_1 nombre de cm³ de liqueur titrante versés dans 5 cm³ de solution irradiée.

t durée de l'exposition en heures.

$$k_1 = \frac{1}{t} \text{Log} \frac{n_0}{n_1} = \frac{1}{t} \text{Log} \frac{C_0}{C_1}$$

K_1 moyenne des valeurs de k_1 pour une même concentration C.

K_2 moyenne des valeurs $\frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C_1} \right)$ (C_0 et C_1 étant les concentrations initiale et finale), pour une même concentration C.

N° de l'expérience	1 _a	1 _b	1 _c	1 _d	2 _a	2 _b	3 _a	3 _b	4 _a	4 _b	5 _a	5 _b	5 _c	5 _d	6	7	8 _a	8 _b	9 _a	9 _b	10 _a	10 _b	10 _c	10 _d
C	50				10				1				0,4				0,25				0,05			
d	20				4				0,4				0,16				0,1				0,02			
N	1/2				1/10				1/50				1/100				1/200				1/1000			
n ₀	29,2				32,80				14,78				14,18				12,04				15,20			
n ₄	27,25	27,5	27,54	27,61	29,98	29,35	30,10	30,10	12,31	11,85	11,79	11,67	11,68	11,67	12,65	10,38	12,60	12,55	10,85	10,80	12,2	12,25	12,4	12,3
t	1	1	1	1	1	1	0,77	0,77	1	1	1	1	1	1	0,77	0,75	1	1	1,75	1,75	1,13	1,13	1,13	1,13
k ₄	0,069	0,059	0,058	0,056	0,097	0,113	0,108	0,108	0,182	0,22	0,185	0,196	0,196	0,196	0,202	0,197	0,200	0,203	0,199	0,20	0,194	0,191	0,180	0,187
K ₄	0,060				0,107				0,196				0,197				0,201				0,188			
K ₂	0,0013				0,0099				0,22				0,43				0,85				4,0			

Ces remarques faites, on se rend compte à l'examen du tableau ci-dessus, qu'à la précision sur laquelle on peut compter, la quantité $K_1 = \frac{1}{t} \text{Log} \frac{C_0}{C_1}$ est constante à partir d'une dilution de 1 gr. par litre, tandis que l'expression $K_1 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_0} \right)$ varie énormément avec la concentration.

La décomposition photochimique du peroxyde d'hydrogène en solution étendue est donc unimoléculaire.

Cas des solutions concentrées. — La constante de vitesse K_1 subit alors une diminution sensible: pour les teneurs de 10 à 50 grammes par litre correspondant à des « densités » de 4 et 20 mgr. par cm^2 , la quantité K_1 est réduite à la moitié et au tiers de sa valeur. Cette variation n'est qu'apparente; elle s'explique comme on va voir parce qu'alors même en couche mince, l'absorption des rayons ultra-violetts par le liquide n'est pas négligeable. J'ai vérifié par une des méthodes données au début (1^{re} Partie, note V: cas d'une absorption quelconque, page 24), que la réaction était encore unimoléculaire.

1^o Le peroxyde d'hydrogène obéit à la loi de Beer. Ce fait, probable *a priori*, puisque l'eau n'exerce aucune réaction sur le peroxyde d'hydrogène, a été vérifié de la manière suivante:

Un spectre d'une source étant photographié en interposant sur la fente du spectrographe un écran constitué par une solution de peroxyde d'hydrogène, on dilue le liquide tout en augmentant, dans le même rapport, l'épaisseur de l'écran et on photographie à nouveau le spectre de la source avec la même durée de pose. La figure 10, planche I, montre que les impressions obtenues sont les mêmes, tandis qu'une légère modification dans la concentration entraîne cependant une modification perceptible sur la limite du spectre.

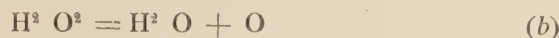
2^o Ceci posé, si l'on expose une certaine quantité, toujours la même, de peroxyde d'hydrogène, dans un vase cylindrique en pleine lumière (arc au mercure diaphragmé dans sa longueur), on constate l'égalité des quantités décomposées *quelle que soit la quantité d'eau ajoutée*. Il est alors pleinement légitime de conclure, comme on l'a vu, que la réaction est d'ordre 1. En solution concentrée, la décomposition reste donc monomoléculaire; la diminution du coefficient de vitesse K_1 est apparente, elle est due *uniquement* à un affaiblissement de l'éclairement, au sein de la solution, provoqué par l'absorption lumineuse et non pas, comme on a pu le dire pour un cas analogue, à une diminution de l'ordre de la réaction avec la concentration.

Résumé et conclusion. — *La décomposition du peroxyde d'hydrogène en solution pure déterminée par l'action des radiations ultra-violettes est une transformation unimoléculaire quelle que soit la concentration.*

La formule de la réaction ne peut donc être



qui rendrait compte des produits formés mais non de la dynamique du phénomène. Il faut accepter la réaction



complétée par une deuxième donnant naissance à l'oxygène ordinaire O^2 . Deux hypothèses sont possibles : on peut supposer que deux atomes d'oxygène s'unissent pour donner une molécule.



ou qu'il y a oxydation d'une nouvelle molécule de peroxyde d'hydrogène par atome d'oxygène libéré :



Cette réaction ne doit pas nous surprendre, elle est facile à réaliser : On la produit toutes les fois que l'on oxyde le peroxyde d'hydrogène (action de $\text{Mn O}^4\text{K}$, O^3 , Mn O^2 acidulé) ou quand on électrolyse une solution acidulée de cette substance : à l'anode il se dégage un volume d'oxygène qui peut atteindre le double du volume provenant de la simple décomposition de l'eau ⁽¹⁾. La réaction (d) a infiniment plus de chance de se produire que (c) car la rencontre d'un atome d'oxygène avec une molécule de peroxyde d'hydrogène est plus probable que celle de deux atomes d'oxygène étant donnée l'extrême dilution de ceux-ci.

Si donc l'hypothèse (d) était justifiée, la vitesse de la réaction déterminée par la lumière ne serait que la moitié de celle mesurée expérimentalement.

b) RELATION ENTRE LA VITESSE DE RÉACTION ET L'ÉNERGIE LUMINEUSE.

α) *Proportionnalité entre l'action photochimique et l'énergie lumineuse incidente.* — 1° L'éclairement incident étant constant, cette proportionnalité se vérifie avec le temps, même pour de faibles durées d'exposition : il n'y a donc pas d'induction photochimique ⁽²⁾ perceptible.

(1) Henriot. Comptes Rendus 100, 172, 1885.

(2) L'expression « induction photochimique » que j'emploie en me conformant à l'usage maintenant établi, pour désigner le retard qui se manifeste quelquefois dans l'action de la lumière, a été utilisée la première fois par Bunsen et Roscoe (Poggendorf Ann. 100, 481, 1857) dans un sens tout différent. Ces auteurs regardaient l'action de la lumière comme capable, sinon d'augmenter la force d'affinité des éléments, mais de diminuer les forces de résistances passives s'opposant à leur union, d'amener, d'induire ainsi la combinaison. Les mots « induction photochimique » désignaient donc en quelque sorte l'action chimique et nullement le retard que met quelquefois la transformation à s'effectuer.

2°) L'éclairement variant y a-t-il rapport constant entre l'énergie incidente et l'action chimique? J'ai montré dans quel cas on peut s'attendre à cette relation : elle sera vérifiée en général, si l'on fait varier même en lumière complexe la valeur totale de l'éclairement, *sans modifier les valeurs relatives* $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots \varepsilon_n$ [des éclairements fournis par les n radiations composantes. J'ai constaté cette propriété en diaphragmant la lumière incidente par une toile métallique.

Les fils composant un quadrillage avaient $0^{\text{mm}},330$ et le pas étant de $1^{\text{mm}},365$, la fraction de lumière transmise était de $\left(\frac{1.035}{1.365}\right)^2 = 0.553$. Des mesures photométriques donnaient également pour ce coefficient une valeur voisine : 0,533 (moyenne de 8 essais). J'ai exposé ensuite dans deux cristallisoirs placés sous une lampe à mercure et invariablement liés à elle, des solutions étendues de peroxyde d'hydrogène en couche mince. La vitesse de décomposition, déterminée dans trois expériences préliminaires était, par défaut de symétrie, plus grande dans un cristallisoir que dans l'autre : l'écart était de 6 o/o (moyenne des nombres 6,4, 5,5 et 4,3); en corrigeant les résultats de cette différence de vitesse, j'ai trouvé que l'interposition de la toile métallique sur le trajet de la lumière incidente réduisait la vitesse, de décomposition aux 54 et 56 centièmes de sa valeur. C'est une vérification satisfaisante.

3°) *Proportionnalité entre l'action photochimique et l'énergie lumineuse absorbée.* — J'ai montré qu'en général pareille relation ne devait pas exister dans un phénomène photochimique. Toutefois, il y a lieu de chercher, pour les raisons déjà données, si dans le cas de la décomposition du peroxyde d'hydrogène par un rayonnement ne comprenant pas de radiations infrarouges, la proportionnalité entre l'effet chimique et l'énergie lumineuse absorbée ne serait pas *exceptionnellement* vérifiée.

On a donc réalisé un certain nombre d'expériences en faisant varier la nature des radiations (ultra-violettes) absorbées. Dans chaque cas on mesurait la vitesse de la réaction chimique V (produit de la concentration C par la constante de vitesse K), et d'autre part la puissance absorbée W : à cet effet, j'utilisais la méthode décrite au début de ces notes ; W représente ainsi la déviation du galvanomètre, exprimée en mm. Enfin ρ est le rapport des quantités précédentes. Les variations de l'éclairement moyen des molécules étaient produits en modifiant, non la source lumineuse (lampe en quartz à vapeur de mercure à haute tension), mais plus commodément la concentration de la solution (l'épaisseur restant la même) : la variation de la constante de vitesse K prouve d'ailleurs que l'absorption de la lumière active, pour les dilutions qui ne sont pas excessives, était sensible et que l'éclai-

rement des molécules variait effectivement d'une expérience à l'autre. Quant au rayonnement infra-rouge de la lampe, il était arrêté par une couche d'eau d'épaisseur suffisante⁽¹⁾. Voici les résultats de ces expériences (C est exprimé en mg. par cm²).

Tableau N° 5

N° de l'expérience	1	2	3	4	5	6
C	42,4	5,80	0,976	0,1952	0,0652	0,0216
K	0,087	0,153	0,27	0,39	0,395	0,395
V	3,69	0,887	0,254	0,0762	0,0258	0,00852
W	119	68	39	16	7	3
ρ	0,031	0,0130	0,063	0,0047	0,0037	0,003

Il s'en faut donc de beaucoup que la quantité ρ soit constante. Donc, *même en lumière ne renfermant pas d'infra-rouge, il n'y a pas proportionnalité entre l'action chimique et l'énergie absorbée dans la décomposition photochimique du peroxyde d'hydrogène.*

Les expériences précédentes peuvent donner la raison de ce fait : lorsque la concentration augmente, l'éclairement moyen est fourni par des rayons de longueur d'onde de plus en plus grande : or, ρ et par suite le rapport $\frac{\varphi}{a}$ augmentent dans ces conditions. Donc, φ et a croissant séparément avec la fréquence, il faut en déduire *que le pouvoir photochimique φ croît moins que la constante d'absorption a lorsque la longueur d'onde diminue.*

Ainsi la prétendue loi de proportionnalité entre l'action chimique et l'énergie lumineuse reçue ne trouve pas encore ici dans un cas qui paraissait pourtant favorable, une vérification *même approchée.*

c) VARIATION DE LA VITESSE DE DÉCOMPOSITION PHOTOCHEMIQUE DU PEROXYDE D'HYDROGÈNE AVEC LA TEMPÉRATURE.

Il suffit, comme on l'a vu, de déterminer le coefficient de température a de la vitesse de décomposition photochimique du peroxyde d'hydrogène, pour connaître la vitesse de réaction à une température quelconque.

La formule
$$\text{Log } a = \frac{10}{t_2 - t_1} \cdot \text{Log } \frac{v_2}{v_1}$$

(1) Fabry et Buisson. Comptes Rendus, 152, 1838, 1911.

permettra facilement cette détermination connaissant le rapport des vitesses à deux températures dont la différence est connue.

La détermination précise de ce coefficient est difficile à effectuer lorsque l'écart des températures entre les diverses expériences ne peut être grand : ici par exemple il m'était impossible de dépasser sensiblement 30° comme température la plus élevée pour éviter une notable décomposition spontanée, non photochimique, du peroxyde d'hydrogène. Dans ces conditions les vitesses à mesurer sont très voisines (contrairement à ce qui se présenterait pour des réactions purement chimiques) et il faudrait pouvoir mesurer leur rapport après une grande approximation.

N'ayant pas étudié spécialement la variation du coefficient α avec la longueur d'onde, je dois préciser la nature de l'éclairement auquel se rapporte la mesure du coefficient de température.

1° La source lumineuse était une lampe Heroeus n'ayant jamais fonctionné à haut régime, alimentée par un courant de 3,3 ampères sous 27 volts (7 centimètres de longueur d'arc), c'est-à-dire une lampe à vapeur de mercure à bas régime électrique, en quartz non altéré.

2° La solution de peroxyde d'hydrogène était exposée en couche de 4 mm. suffisamment étendue (décimale environ) pour que l'absorption des rayons actifs soit négligeable.

Dispositions d'expériences. — Il convenait d'éliminer complètement l'influence des variations accidentelles de la source de lumière, j'ai adopté à cet effet le dispositif suivant fréquemment utilisé dans la suite.

Deux réactions photochimiques se produisaient simultanément dans deux cristallisoirs en verre d'Iéna identiques placés aussi symétriquement que possible sous la source lumineuse, à demi-plongés dans des bains d'eau indépendants l'un de l'autre contenus dans les deux compartiments d'une boîte métallique. On faisait varier la température de ces bains, et par suite celle des cristallisoirs, soit en ajoutant de temps en temps de la glace à l'un d'eux, soit en chauffant l'eau de la circulation de l'autre compartiment. D'autre part les cristallisoirs, entrant à frottement dans deux colliers soudés à la boîte supportant elle-même la lampe, étaient ainsi invariablement liés à cette dernière. On pouvait alors déterminer, s'il y avait lieu, la correction constante à faire subir aux mesures pour corriger les vitesses observées d'un défaut de symétrie dans la disposition des vases par rapport à la source lumineuse.

Résultats. — Le tableau 6 donne les résultats de mesures effectuées d'abord à la même température avec deux cristallisoirs A et B. Les durées d'exposition varient avec les expériences, mais sont les mêmes pour les deux décompositions réalisées dans un même essai : C_0 étant la concentration initiale C_A et C_B les concentrations finales, K_A et K_B les constantes de vitesses dans les deux vases.

Tableau 6

N° de l'essai	1	4	5
C ₀	13,74	13,70	13,68
C _A	11,49	11,67	10,59
C _B	11,56	11,74	10,58
K _A : K _B	1,035	1,035	0,997

On peut accepter

$$\frac{K_A}{K_B} = 1,025.$$

La décomposition produite dans le cristalliseur A est donc 1,025 fois plus grande que celle relative au vase B.

Le tableau 7 donne les valeurs obtenues à des températures *différentes*. En plus de la correction de dissymétrie, on doit tenir compte dans les essais 6 et 7 de la décomposition spontanée, déterminée pour ces mêmes températures, à l'obscurité. Ces corrections aux concentrations finales (0,26 et 0,20) ne sont pas négligeables et limitent beaucoup la valeur de ces essais, malgré l'écart plus grand des températures.

La concentration finale dans B après correction relative à la décomposition spontanée, est désignée par C'_B de même K'_B donne la vitesse dans B ramenée à ce qu'elle serait dans la position de A ; T_A et T_B sont les deux températures et enfin *t* la durée d'une expérience.

Tableau 7

N° de l'essai	2	3	6	7
C ₀	13,70	13,70	13,68	13,68
C _A	12,53	11,49	11,63	11,38
C _B	12,36	11,23	10,60	10,66
C' _B	»	»	10,86	10,86
T _A	8°,7	8°,7	10°,0	9°,7
T _B	20°,5	21°,3	33°,8	30°,7
K _A . <i>t</i>	0,03877	0,07640	0,07051	0,07995
K _B . <i>t</i>	0,04470	0,08634	0,10026	0,10026
K' _B . <i>t</i>	0,04582	0,08840	0,10281	0,10281
$\alpha = \left(\frac{K'_B}{K_A} \right)^{\frac{T_B - T_A}{10}}$	1,15	1,125	1,19	1,135

Les nombres obtenus présentent entre eux des écarts sensibles, atteignant 6 o/o. Pareil résultat pouvait être prévu étant donné la faible précision des mesures. On peut néanmoins accepter comme valeur du coefficient *α* la

moyenne des valeurs trouvées 1,15, avec une approximation n'excédant probablement pas 2 à 3 o/o.

Je n'ai pas étudié spécialement l'influence de la température sur une solution de peroxyde d'hydrogène dans l'eau distillée *ordinaire*, ce liquide n'étant pas défini chimiquement : toutefois le coefficient de température paraît plus élevé avec une telle solution, peut-être est-ce dû simplement à la décomposition *spontanée*, plus active en présence d'impuretés, qui croît très vite avec la température comme toute réaction purement chimique ?

En résumé, lorsque l'éclairement d'une solution *pure* de peroxyde d'hydrogène est en *tout point* celui donné par une lampe à mercure à *bas régime* électrique, dans l'intervalle de 10 à 30°, on peut accepter 1,15 comme coefficient de température de la vitesse de décomposition déterminée par la lumière.

d) INFLUENCE DES ACIDES ET DES BASES SUR LA VITESSE DE DÉCOMPOSITION PHOTOCIMIQUE DU PEROXYDE D'HYDROGÈNE.

Bases. — La présence de ces substances accroît beaucoup l'action décomposante de la lumière sur le peroxyde d'hydrogène⁽¹⁾, de même qu'elle augmente la vitesse de destruction de ce corps par beaucoup de catalyseurs (métaux, oxydes colloïdaux, etc...). L'action des bases est encore très prononcée à de grandes dilutions ; par exemple la vitesse de la réaction est plus que doublée en présence de potasse centinormale ; toutefois elle diminue ensuite assez vite et elle est à peine sensible avec une solution dix-millinormale. La soude et la potasse exercent, à molécules égales, sensiblement les mêmes actions. *Les ions OH accroissent donc beaucoup la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène déterminée par la lumière.*

Acides. — L'action des acides est infiniment moins sensible, et contrairement à celle exercée par les bases, retardatrice.

En adoptant encore la disposition d'expériences déjà utilisée pour la détermination du coefficient de température, on trouve que la vitesse de réaction est réduite aux 0,75 de sa valeur avec une solution décinormale d'acide sulfurique. L'influence stabilisante de $\text{SO}_4 \text{H}^2$ diminue ensuite avec la dilution ; par exemple le coefficient ci-dessus est égal à 0,83 pour une solution 100 fois plus étendue, et ne devient très voisin de 1 que pour une solution dix-millinormale (0,1 mgr. d'ion H par litre).

(1) Correction faite, lorsqu'il y a lieu, de la décomposition spontanée du peroxyde d'hydrogène à l'obscurité, plus grande en présence des bases, et d'autant plus que les solutions sont moins pures.

Cette action retardatrice n'est pas due à l'absorption par l'acide sulfurique des rayons actifs, au moins tant que les solutions ne sont pas trop concentrées. En effet, la figure 11, planche III, montre combien sont peu affaiblis les rayons ultra-violetés émis par une lampe à vapeur de mercure : une solution normale d'acide sulfurique est sensiblement plus transparente qu'une solution à 1 gr. par litre de peroxyde d'hydrogène dont l'absorption serait pourtant négligeable dans les conditions de l'essai.

L'influence stabilisante de l'acide sulfurique s'explique au contraire si l'on admet la présence extrêmement probable dans mon eau pure⁽¹⁾ de traces de produits alcalins (silicate ou carbonate de soude) provenant d'une très légère dissolution du verre d'Iéna, pourtant peu soluble. Ces substances exerceraient, comme les alcalis caustiques, une action accélératrice sur la décomposition photochimique du peroxyde d'hydrogène et il suffirait d'une certaine quantité d'acide, d'ailleurs extrêmement petite, pour saturer les bases existantes et celles qui pourraient être dissoutes pendant l'expérience. Ainsi s'expliquerait la très faible variation de l'action stabilisante d'un acide avec la dilution.

En résumé, *l'addition d'ions H (d'acide transparent) diminue faiblement la vitesse de la décomposition photochimique du peroxyde d'hydrogène : cette action varie d'ailleurs peu avec la dilution de ces ions.*

e) INFLUENCE DE LA PURETÉ DE L'EAU

J'ai signalé plus haut le résultat tout à fait extraordinaire obtenu en décomposant par la lumière du peroxyde d'hydrogène dilué avec de l'eau distillée ordinaire : *la vitesse de décomposition croît avec la dilution*. Par exemple, si l'on expose simultanément dans trois vases également éclairés un même volume d'une solution de peroxyde d'hydrogène diluée de 0, 1, 4 fois son volume d'eau distillée ordinaire les quantités décomposées sont :

N° de l'essai	1	2	3	4
Dilution 0	2,2	1,40	3,35	5,15
» 1	2,7	1,45	3,50	5,60
» 4	2,9	1,50	3,85	6,10

(la durée d'exposition variait d'une expérience à l'autre).

(1) L'eau la plus pure que j'ai pu obtenir avait encore une conductivité de $1,1 \cdot 10^{-6}$ à 18° saturée d'air du laboratoire et, dans le vide, $0,6 \cdot 10^{-8}$ tandis que celle de l'eau *tout à fait pure* est de $0,036 \cdot 10^{-6}$ limite atteinte sensiblement par Kohlrausch et Heydweiller ($\gamma = 0,04 \cdot 10^{-6}$), après dix années d'essais.

D'autre part, les vitesses de décomposition constatées avec du peroxyde d'hydrogène dilué d'eau distillée ordinaire (conductivité $\gamma = 5,7 \cdot 10^{-6}$) *sont beaucoup plus grandes* qu'avec des solutions pures ($\gamma = 1,7 \cdot 10^{-6}$). Dans les mêmes conditions, des solutions identiques (sauf la nature du diluant) donneront par exemple :

N° de l'expérience.....	<u>1</u>	<u>2</u>
Eau pure.....	2,35	2,28
Eau ordinaire.....	6,35	6,70

La vitesse de réaction est à peu près triplée. Ces deux faits, comme on va voir, sont dus à l'action des matières étrangères contenues dans l'eau qui pourtant possédait tous les caractères *chimiques* d'une eau pure.

1° *Alcalis dissous.* — On sait que le verre blanc abandonne à l'eau des matières alcalines. C'est à ce fait qu'est dû l'accroissement rapide de la conductivité de l'eau placée dans des récipients en verre ordinaire. Les quantités ainsi dissoutes ne sont pas négligeables et se chiffrent ordinairement par mgr. par litre.

a) Après ce que nous venons de voir sur l'influence accélératrice des alcalis, on peut se demander si l'action de l'eau distillée du laboratoire conservée dans des vases en verre ordinaire ne serait pas due simplement aux substances alcalines dissoutes. Or de l'eau distillée purifiée ayant séjourné au contact du verre blanc se comporte vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène presque comme de l'eau pure, à peu près comme la potasse dix-millinormale : l'action des éléments provenant de la désagrégation du verre est donc insuffisante pour expliquer à *elle seule* les propriétés de l'eau distillée impure.

b) Les alcalis dissous exercent cependant dans cette eau une action sensible. En effet, si l'on sature les bases par une petite quantité d'acide sulfurique, qui, comme on l'a vu, agit à peine sur la vitesse de réaction, on constate une diminution sensible de cette vitesse qui reste cependant encore bien supérieure à sa valeur normale. J'ai étudié trois eaux distillées d'origine de nature différente A, B, C préparées avec des appareils distincts (la troisième seule a été obtenue au laboratoire). Le tableau suivant donne les valeurs de la constante de vitesse déterminées *pour une même expérience* dans les mêmes conditions expérimentales, éclairément, température, etc.

N° de l'expérience	Nature du diluant	Constante de vitesse
1	Eau distillée ordinaire A	
	($\gamma = 7 \cdot 10^{-6}$).....	0,197
	A acidulée.....	0,128
2	Eau pure ($\gamma = 1,6 \cdot 10^{-6}$).....	0,065
	Eau distillée ordinaire B	
	($\gamma = 8 \cdot 10^{-6}$).....	0,58
3	B acidulée.....	0,209
	Eau pure ($\gamma = 1,5 \cdot 10^{-6}$).....	0,106
	Eau distillée ordinaire C	
	($\gamma = 4,7 \cdot 10^{-6}$).....	0,720
	C acidulée.....	0,297
	Eau pure ($\gamma = 1,5 \cdot 10^{-6}$).....	0,16

On peut remarquer en même temps que pour les deux dernières expériences exécutées dans des conditions tout à fait semblables, il n'y a pas proportionnalité ou même simple relation de cause à effet, entre la conductivité de l'eau et la vitesse de décomposition, puisque l'eau de conductivité $\gamma = 4,7 \cdot 10^{-6}$ peut avoir une action décomposante supérieure à une autre présentant une résistance électrique plus faible.

Ainsi, les alcalis dissous n'exercent pas d'action sensible par eux-mêmes, mais leur présence paraît exagérer l'influence d'autres substances.

2° *Catalyseurs photochimiques.* — Existe-t-il dans l'eau des corps susceptibles de se combiner au peroxyde d'hydrogène, des matières réductrices, par exemple? Disons d'abord, que la décomposition spontanée à l'obscurité des solutions préparées avec de l'eau distillée ordinaire, quoique beaucoup plus grande que celle constatée avec de l'eau pure (cent fois environ), était encore tout à fait négligeable dans les conditions des expériences (2 à 3 o/o par jour); la réaction envisagée serait donc de nature photochimique. D'autre part, les matières susceptibles de réduire le peroxyde d'hydrogène existant en quantité tout à fait minime, ne seraient capables d'augmenter la vitesse de décomposition de ce corps qu'au début de l'exposition à la lumière.

Il suffit donc, pour vérifier l'hypothèse faite, de voir si la vitesse de décomposition diminue avec la durée d'exposition. Les expériences suivantes ne mettent en évidence aucune diminution, les quantités d'oxygène dégagé pendant les essais de courte durée ($\text{OH}, 25$) étaient considérables (350 cm^3 par litre de solution exposée), sûrement suffisantes pour détruire les traces des matières susceptibles de s'oxyder :

N° de l'essai	Durée en heures	Constante de vitesse
1	{ 0,25	0,315
	{ 0,60	0,32
2	{ 0,25	0,32
	{ 0,60	0,325

On arrive donc à la conclusion suivante :

a) La décomposition photochimique *très vive* des solutions de peroxyde d'hydrogène dans les différents échantillons d'eau *simplement distillée* étudiés dans mes expériences doit être attribuée à la présence de corps ne subissant aucune modification sensible au cours de la réaction, c'est-à-dire à des catalyseurs.

b) L'action de ces substances est encore augmentée par l'addition de bases, telles que celles provenant de la dissolution du verre.

Or on sait que beaucoup de colloïdes exercent sur le peroxyde d'hydrogène une action décomposante notablement accrue par les alcalis, alors que ceux-ci purs (sans oxydes métalliques) ne provoquent aucune décomposition sensible⁽¹⁾. Selon toute probabilité, les diverses eaux distillées que j'ai utilisées renfermaient des traces de pareils catalyseurs (matières organiques, oxydes métalliques des alambics, etc.) indécélables par les réactions purement chimiques, dont le pouvoir de décomposition, très accentué à la lumière ultra-violette, était encore accru en présence de matières alcalines.

Il résulte de ce qui précède qu'une solution de peroxyde d'hydrogène dans de l'eau *distillée des laboratoires*, paraît impropre à l'étude de la décomposition photochimique de cette substance. A moins d'avoir à sa disposition une eau distillée *toujours la même* et d'avoir pu déterminer au préalable l'action *généralement très grande* de ses impuretés sur le phénomène étudié, les expériences faites avec de pareilles solutions ne sauraient avoir une valeur scientifique.

CHAPITRE III

DÉCOMPOSITION DU PEROXYDE D'HYDROGÈNE PAR L'OZONE
A LUMIÈRE ULTRA-VIOLETTE

A) Réaction à l'obscurité

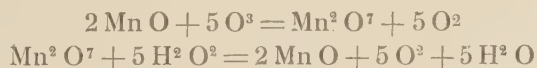
Dans l'obscurité et en solution dans l'eau, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène se détruisent mutuellement :



Signalée d'abord, par Schönbein⁽²⁾ en 1858, puis confirmée en 1898 par Brodie⁽³⁾ et Schöne⁽⁴⁾, cette réaction a une vitesse faible, remarquablement faible pour une réaction de chimie minérale s'effectuant en milieu homogène. Ainsi, d'après Schöne, un certain volume d'oxygène ozonisé à 5,20 o/o, agité constamment avec une fort excès d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 0,4 o/o, renfermait encore la moitié de son ozone après une demi-heure de contact. En solution très étendue (tant en $\text{H}^2 \text{O}^2$ qu'en O^3), la vitesse de cette réaction bimoléculaire sera donc négligeable, et on conçoit que ce phénomène ait pu passer inaperçu de quelques auteurs⁽⁵⁾.

Cette réaction est catalysée, en milieu acide, par un sel de manganèse. Ce fait a un double intérêt théorique et pratique.

1° C'est un des cas, malheureusement peu nombreux, de catalyse chimique dans lequel le mécanisme est immédiatement explicable, grâce à deux réactions s'effectuant avec de grandes vitesses et faciles à réaliser à part, à savoir : oxydation d'un sel de manganèse par l'ozone, et réduction de l'anhydride permanganique produit par le peroxyde d'hydrogène :



2° La catalyse de la réaction (1) par un sel de manganèse ne permet plus en présence d'ozone, de doser le peroxyde d'hydrogène par un simple titrage au permanganate. Il était donc indispensable d'éliminer l'ozone avant de

(1) Tamman. Zeitschrift für phys. chemie, 4, 1889, p. 411.

(2) Schönbein. J. f. praktische Chemie, 2, pp. 130, 143 et 264, 1859.

(3) Brodie. Philos. Transact., 162, 11, 454.

(4) Schöne. Annal der Chemie, 196, 239, 1879.

(5) Hoffmann. Annalen der Physik und Chemie, 132, 617, 1867.

procéder à ce dosage. Je suis arrivé simplement à ce but en faisant le vide pendant quelques minutes sur la solution vigoureusement agitée. Quelques essais de contrôle montraient d'ailleurs qu'une solution d'ozone dans l'eau pure était ainsi, totalement dépouillée de son gaz et d'autre part qu'une solution de peroxyde d'hydrogène ne subissait aucune altération par un pareil traitement.

B. Action de la lumière ultra-violette sur la décomposition mutuelle du peroxyde d'hydrogène et de l'ozone

La réaction (1) devait être réalisée dans certaines de mes expériences, puisque en soumettant de l'eau aérée à l'action des rayons extrêmes du spectre ultra-violet, je détermine à la fois la formation d'ozone et de peroxyde d'hydrogène. A vrai dire, la faible vitesse de cette réaction signalée par Schönbein me permettrait de supposer qu'elle était négligeable aux dilutions obtenues ; ce n'est donc pas sans surprise que j'ai constaté combien était grande cette décomposition mutuelle : ce fait est dû à une action accélératrice de la lumière ultra-violette, comme le montrent les expériences suivantes :

Méthode. — Soit K_1 la constante de vitesse de la réaction unimoléculaire provoquée par la lumière sur le peroxyde d'hydrogène seul sans ozone. Supposons que par un barbotage convenable d'oxygène ozonisé, on maintienne constante dans tous les cas la concentration en ozone d'une solution de peroxyde d'hydrogène. La décomposition de cette substance due à l'ozone à l'obscurité⁽¹⁾, sera en vertu de l'équation (1) une réaction du premier ordre ; on aura donc, C étant la concentration en peroxyde d'hydrogène,

$$\frac{1}{C} \cdot \frac{dC}{dt} = \text{constante} = K_2$$

Exposons ensuite cette solution ozonisée à la lumière ultra-violette et mesurons la vitesse K_3 de décomposition totale (réaction évidemment du 1^{er} ordre), $\frac{dC}{dt}$ désignant la nouvelle vitesse

$$\frac{1}{C} \cdot \frac{dC}{dt} = K_3.$$

On aura donc si la lumière n'exerce aucune action : $K_3 = K_1 + K_2$.

Au contraire l'inégalité $K_3 > K_1 + K_2$ montrera l'influence accélératrice de la lumière.

(1) Plus exactement à la lumière du laboratoire.

Dans cette dernière expérience, l'ozone est en même temps *activement décomposé* par la lumière ultra-violette(1) si bien que malgré l'énergique barbotage d'un courant d'ozone, il sera difficile d'éviter, en fait, une diminution de la concentration de ce gaz, et par suite un affaiblissement de la vitesse de décomposition mutuelle. Si donc l'inégalité ci-dessus est vérifiée, *a fortiori* l'influence accélératrice de la lumière sur la réaction (1) se trouve démontrée.

Dispositif expérimental. — Un courant d'oxygène sec de débit constant (on le vérifie à l'aide d'un manomètre à $\text{SO}_4 \text{ H}^2$ donnant la perte de charge déterminée par un étranglement de la canalisation d'oxygène) ozonisé par un appareil de Berthelot traverse à petites bulles une solution de peroxyde d'hydrogène, soit à la lumière, soit à l'obscurité ; on détermine également le taux de décomposition de cette substance exposée à la même lumière, sans ozone.

Résultats.

1^{re} Série. — La source de lumière est une étincelle d'aluminium alimentée par un transformateur à résonance.

	Lumière seule	Ozone seul	Ozone et lumière
Concentration initiale C_0	11,47	11,47	11,47
Concentration finale C_1	8,87	8,72	6,18
Durée t	0,482	0,50	0,367
$\frac{1}{t} \text{Log} \frac{C_0}{C_1}$	$K_1 = 0,535$	$K_2 = 0,55$	$K_3 = 1,69$

On a par suite : $K_3 > K_1 + K_2$

2^{me} Série. — Même source lumineuse. Débit plus grand de $\text{O}^2 + \text{O}^3$. Barbotage mieux assuré par un serpentin en verre d'Iéna percé de petits trous. Expériences croisées pour éliminer l'influence des variations de composition du gaz dues aux irrégularités de fonctionnement du trembleur de la bobine alimentant l'ozoniseur de Berthelot.

	Ozone seul	Ozone + lumière	Ozone seul	Ozone + lumière	Ozone seul
C_0	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8
C_1	3,5	2,3	4,1	2,35	4,6
t	0,083	0,05	0,0667	0,05	0,05
$\frac{1}{t} \text{Log} \frac{C_0}{C_1}$	$K_2 = 6,0$	$K_3 = 19,0$	$K_2 = 5,2$	$K_3 = 18$	$K_2 = 4,6$

(1) Regener. Ann. der Physik, 20, 1033, 1906.

D'autre part, la vitesse de décomposition de $H^2 O^3$ à la lumière seule était presque négligeable: $K_4 = 0,56$.

On a donc encore $K_3 > K_4 + K_2$.

3^{me} série. — Lampe à mercure à basse tension (40 v. aux bornes). Les autres conditions sont les mêmes.

	Ozone seul	Ozone + lumière	Ozone + lumière	Ozone seul	Ozone seul
$C_0 \dots \dots$	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8
$C_1 \dots \dots$	4,8	2,6	2,8	4,9	5,0
$t \dots \dots$	0,05	0,0667	0,0667	0,0667	0,0667
$\frac{1}{t} \text{Log } \frac{C_0}{C_1}$	$K_2 = 3,7$	$K_3 = 12$	$K_3 = 11$	$K_2 = 2,6$	$K_2 = 2,3$

Le taux de décomposition du peroxyde d'hydrogène par la lumière seule était encore très faible: $K_4 = 0,13$. L'inégalité est donc largement vérifiée.

Ces expériences démontrent nettement que la lumière ultra-violette exerce une action accélératrice très grande sur la décomposition mutuelle du peroxyde d'hydrogène et de l'ozone. Elles ne se prêtent pas facilement à un calcul correct de l'accroissement de la vitesse de réaction déterminé par ces radiations, d'une part, à cause de l'impossibilité de maintenir constante la concentration en ozone de la solution — étant donnée sa décomposition extrêmement active à la lumière — et, d'autre part, parce que la présence de ce gaz détermine une absorption énergétique des radiations ultra-violettes perturbant l'éclairement de la solution dans l'expérience avec l'ozone.

En résumé: la décomposition mutuelle de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène, lente à l'obscurité, est très sensiblement activée par la lumière ultra-violette. C'est une réaction *photochimique mixte*.

QUATRIÈME PARTIE

FORMATION DE PEROXYDE D'HYDROGÈNE PAR LA LUMIÈRE ULTRA-VIOLETTE

En premier lieu, on va examiner, au point de vue chimique, la décomposition de l'eau par la lumière, et d'abord le phénomène exercé dans le cas, théoriquement le plus simple, où le liquide est exposé dans le vide ; puis on étudiera l'action de l'oxygène et de l'ozone dissous. Nous déterminerons ensuite la nature des rayons agissants et l'influence d'un certain nombre de facteurs (effets Hertz et Lénard, température, ions H et OH) sur la décomposition de l'eau par la lumière.

CHAPITRE PREMIER

DÉCOMPOSITION PHOTOCHEMIQUE DE L'EAU DANS LE VIDE

Cette étude a été entreprise avant moi par M. Kernbaum⁽¹⁾. Celui-ci ayant soumis pendant deux cents heures en *vase clos*, de l'eau distillée à la lumière d'une lampe en quartz à vapeur de mercure, constata le dégagement d'une petite quantité de gaz, 260 mm³, qui, analysé à la fin de l'expérience, fut trouvé être de l'hydrogène pur : en même temps il reconnut dans l'eau la présence de peroxyde d'hydrogène. Quoique l'appareil ne se prêtât pas aux mesures de débit, M. Kernbaum put se rendre compte d'après les indications d'un manomètre, que le dégagement paraissait limité. Il déduisit de son expérience que la décomposition photochimique de l'eau s'effectuait suivant la réaction



et que le phénomène était limité seulement par la réaction inverse.

(1) Kernbaum. Comptes Rendus 149 1273, 909 ; le Radium 6 225, 1909.

1° La présence d'hydrogène *pur* était en réalité inexplicable : on connaissait déjà l'action décomposante énergique déterminée par la même lumière sur le peroxyde d'hydrogène⁽¹⁾ ; ce n'est donc pas de l'hydrogène pur que l'on devait trouver au bout d'un certain temps, mais un mélange d'hydrogène avec de l'oxygène provenant de la décomposition partielle du peroxyde d'hydrogène formé et trouvé effectivement par M. Kernbaum. Sans doute ces deux gaz, soumis au même éclairage, se combinent entre eux pour donner de l'eau⁽²⁾, mais la vitesse de cette réaction n'est pas infiniment grande, elle est même très faible: d'après Thiele 1,2 o/o du mélange $2\text{H}^2 + \text{O}^2$ pris sous la *pression atmosphérique* à la température de 13° se condensent par heure sous l'action d'un fort éclairage, et la vitesse de cette réaction, d'ordre évidemment supérieur à 1, devait être réduite énormément dans l'expérience de M. Kernbaum pour une aussi faible dilution des gaz.

2° Cette réaction secondaire pouvait expliquer, à elle seule, l'existence d'une limite dans le dégagement gazeux, en sorte qu'il n'était plus légitime de conclure, de ce fait, la réversibilité de la réaction (1).

3° M. Kernbaum employait de l'eau « distillée » sans donner d'autres indications sur son degré de pureté. Les objections de Thiele et de D. Berthelot dont il a été question au début de ce travail, sur le rôle important que pourraient jouer les impuretés de l'eau dans sa décomposition photochimique, n'étaient donc pas écartées.

Telles sont les objections à l'expérience de M. Kernbaum qui m'ont amené à reprendre l'étude de la décomposition photochimique de l'eau dans le vide⁽³⁾. J'ai cherché à réaliser les conditions suivantes :

1° Employer de l'eau aussi pure que possible.

2° Suivre la marche du phénomène par l'examen, à intervalles très rapprochés, des gaz dégagés, et pour cela extraire, à un instant quelconque la *totalité* des gaz dégagés. Leur volume total dans l'expérience de M. Kernbaum étant très faible (260 millimètres cubes après 200 heures) il me fallait pouvoir mesurer et analyser des volumes de gaz se chiffrant par millimètres cubes. A cet effet, j'ai construit l'appareil dont on a lu déjà la description et le mode d'emploi (page 40).

3° Éviter, autant que possible, les réactions secondaires (recombinaison de H^2 et O^2 — tant gazeux que dissous — et action de H^2 dissous sur H^2O^2).

(1) Thiele. Ber. d. deutschen chem. gesellschaft 40 (4) 4914, 1907.

(2) Thiele Zeitschrift ang. Chem. 22, 2480 1909; Coehn. Ber. d. deutschen chem. gesellschaft 43 (5) 880, 1910.

(3) A. Tian. Comptes Rendus. 452, 1012, 1911.

Pour satisfaire à ces deux dernières conditions, l'eau était soumise à une distillation continue dans le vide avec réfrigérant ascendant, les produits gazeux étaient ainsi chassés, aussi bien que possible, à mesure de leur production, hors du vase contenant l'eau en expérience.

a) *Appareils.* — La figure 12 montre la disposition de l'expérience. Une cellule C avec un long tube à dégagement T T', le tout en quartz et d'une seule pièce, renfermait 50 cm³ d'eau et était placée à quelques centimètres d'une lampe en quartz dont la section par le plan de la figure est représentée par le cercle L.

Le tube à dégagement T T' est relié à l'appareil servant à mesurer et à analyser les gaz, déjà décrit; ce tube est refroidi par un courant d'eau allant réfrigérer ensuite la partie inférieure de la cellule que chauffe la lampe par rayonnement. La température de l'eau exposée est ainsi constamment supérieure à celle du tube à dégagement, ce qui détermine une distillation continue. Un accident dans la canalisation d'eau ayant amené une interruption d'une dizaine de minutes dans la réfrigération du condenseur, sans que la température du bain d'immersion de la cellule ait pu varier sensiblement, m'a montré combien cette distillation était intense: j'ai recueilli dans le reste de l'appareil, après le tube T T', plusieurs centimètres cubes d'eau condensée; on voit par là quel débit de vapeur saturante à 17° balayait l'atmosphère de la cellule et refoulait loin d'elle dans le haut du tube à dégagement, les gaz produits.

b) *Mode opératoire.* — Avant d'effectuer une expérience, on nettoie longuement la cellule et son tube avec de l'acide sulfurique concentré, chaud et additionné de permanganate de potassium, puis avec une solution sulfurique de peroxyde d'hydrogène, et, en dernier lieu, avec de l'eau distillée purifiée, de conductivité $1,5 \cdot 10^{-6}$ à 15° , jusqu'à ce que la conductivité de cette eau ne soit plus modifiée après séjour dans le vase de quartz. On place alors dans la cellule 50 cm³ de cette eau pure que l'on purge de tout gaz dissous. Pour cela, on fait d'abord le vide avec une pompe, on extrait ensuite de temps en

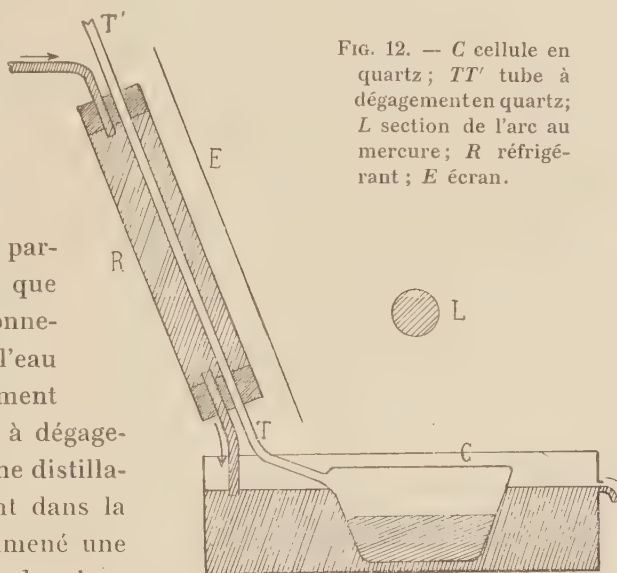


FIG. 12. — C cellule en quartz; TT' tube à dégagement en quartz; L section de l'arc au mercure; R réfrigérant; E écran.

temps les gaz dégagés et on mesure leur volume, en utilisant l'appareil construit à cet effet; quand, après quatre à cinq jours, le débit était descendu à moins de $0,05 \text{ cm}^3$ par heure, on allumait la lampe et, lorsque celle-ci avait pris son régime définitif, on enlevait l'écran recouvrant la cellule.

Les gaz produits sont rassemblés en presque totalité dans le tube T T' à l'abri de la lumière; on les aspire à intervalles convenables, rapprochés au début de l'expérience, de plus en plus éloignés ensuite, lorsque leur débit et leur composition ne varient plus sensiblement.

c) *Résultats.* — J'ai fait huit expériences ayant duré de 55 à 144 heures et comprenant chacune de 7 à 17 analyses de gaz.

Dès que l'eau est exposée aux radiations ultra-violettes, on constate un dégagement gazeux mélange d'hydrogène et d'oxygène. Le débit va en diminuant, et, en même temps, la composition du gaz change peu à peu: d'une part la proportion d'oxygène, très faible au début, va en croissant, si bien que malgré la diminution du volume total du gaz, la quantité d'oxygène dégagée par heure, croît avec la durée d'exposition, sans toutefois dépasser une certaine limite; d'autre part, le débit d'hydrogène décroît vite au début de l'expérience, de plus en plus lentement ensuite, et tend vers une limite qui paraît être double du débit maximum d'oxygène.

Voici, par exemple, les résultats fournis par une expérience. Les temps indiqués donnent les instants, comptés à partir de celui où le brûleur est découvert, des divers prélèvements de gaz; les volumes sont relatifs à une température de 17° et une pression de 760 mm.

Expérience N° 4

(Régime de la lampe : 150^{V} 4^{A})

N° de l'analyse.....	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Temps en heures.....	0,5	1,5	3	5,5	10	23,7	33,7	47,7	57,7	71,7	
Durée en heures du dégagement.....	0,5	1	1,5	2,5	4,5	13,7	10	14	10	14	
Volume dégagé en mm ³	Total.....	11,6	14,3	12,8	16,1	23,0	60,0	42,9	59,7	42,3	56,3
	H ²	10,9	12,5	11,5	13,8	16,7	43,2	30,8	43,7	31,1	40,4
	O ²	0,2	0,7	0,9	1,8	4,7	15,1	11,1	16,0	11,2	15,0
	H ² + O ² ..	11,1	13,2	12,4	15,6	21,4	58,3	41,9	»	»	55,4
Débit en mm ³ par heure	Total	23,2	14,3	8,6	6,45	5,1	4,37	4,29	4,25	4,23	4,02
	H ²	21,8	12,5	7,7	5,5	3,7	3,15	3,8	3,12	3,11	2,89
	O ²	0,40	0,70	0,60	0,72	1,04	1,10	1,11	1,14	1,12	1,07

Dans les analyses 8 et 9 l'hydrogène a été obtenu par différence ; dans les autres essais, en comparant le volume total avec la somme $H^2 + O^2$ on se rend compte de la précision des mesures ; celle-ci était limitée, moins par l'approximation des évaluations de volume, que par les dégagements de gaz produits par le passage des étincelles dans le petit tube eudiométrique. Cette erreur affectait d'ailleurs surtout la mesure du volume d'hydrogène (1).

La composition du gaz dégagé se rapproche donc de plus en plus de celle du gaz tonnant $2 H^2 + O^2$.

Toutefois, je n'ai jamais pu arriver à obtenir du gaz tonnant pur, mais seulement à atteindre dans une longue expérience (144 heures), 92 o/o de ce mélange dans le volume total. La cause en était non pas une durée insuffisante de l'exposition, mais bien à une absorption d'oxygène, car l'excès du volume total sur celui du gaz tonnant, excès constitué par de l'hydrogène, était très supérieur à celui qui aurait dû correspondre au peroxyde d'hydrogène trouvé à la fin d'une expérience. Par exemple, dans l'expérience n° 4 donnée plus haut, cet excès était de 80 mm³ environ et on aurait dû trouver sous forme d'oxygène libérable par le peroxyde d'hydrogène formé, la moitié de ce volume, soit 56 millièmes de milligramme, au lieu de 3 millièmes de milligramme trouvés en réalité. Étant donné, néanmoins, la faible quantité d'oxygène manquant, il faut chercher la cause de ce déficit dans la présence de matières réductrices, malgré toutes les précautions prises pour les éviter. D'autre part, dans quelques expériences, j'ai constaté, à certains moments, des variations brusques du débit de gaz, en même temps que variait sa composition en faveur d'un excès d'hydrogène. Les conditions de réfrigération et le régime électrique de la lampe restant bien constants, je crois devoir attribuer ces irrégularités à l'introduction, dans la cellule, de matières étrangères, par exemple des traces de poussières, entraînées par l'eau condensée. Il faut rapprocher de ces faits ceux observés dans des conditions analogues par Ramsay dans la décomposition de l'eau par les rayons du radium et par Von Bergnitz dans l'action sur ce liquide des rayons de polonium. Ces auteurs ont toujours trouvé un déficit, d'ailleurs irrégulier, d'oxygène. C'est probablement à une absorption analogue plus prononcée, que doit être attribuée l'absence complète d'oxygène constatée par M. Kernbaum.

d) *Conclusions.* — 1° La variation de composition de gaz dégagé démontre les faits suivants : Dès les premiers instants, de l'hydrogène seul étant mis en liberté, l'eau se peroxyde. La production d'oxygène qui ne se manifeste

(1) Il n'est pas impossible que les gaz analysés aient renfermé de très petites quantités d'anhydride carbonique ou d'autres gaz, — provenant de l'oxydation de matières organiques — ce qui expliquerait l'excès de volume total sur celui du mélange $H^2 + O^2$.

qu'ensuite, prouve la décomposition partielle de cette substance; le débit croissant de ce gaz montre en même temps l'enrichissement du liquide en peroxyde d'hydrogène. Enfin, c'est quand la concentration de la solution devient constante (égalité entre les quantités d' H^2O^2 formées et décomposées) que le débit d'oxygène devient lui aussi constant : à ce moment la composition du gaz est celle du mélange $2\text{H}^2 + \text{O}^2$, comme si l'eau était décomposée en ses éléments.

2° Le débit total d'hydrogène donnerait la mesure de la vitesse de décomposition de l'eau, ou, si l'on préfère, celle de formation du peroxyde d'hydrogène, si aucune réaction secondaire ne venait absorber l'hydrogène. Il en résulte qu'à éclaircissement constant⁽¹⁾, la quantité d'eau en expérience restant la même, la diminution rapide du débit de ce gaz implique forcément l'existence d'une (au moins) de ces réactions. Les seules possibles sont :

a) Combustion de l'hydrogène par l'oxygène avec formation soit d'eau, soit de peroxyde d'hydrogène.

b) Réduction du peroxyde d'hydrogène par l'hydrogène avec formation d'eau, c'est-à-dire phénomène inverse de la réaction initiale. Les expériences suivantes vont montrer, en effet, que la décomposition de l'eau par la lumière est effectivement réversible et que cette réaction inverse paraissant même s'effectuer avec une grande vitesse, la deuxième réaction secondaire serait prépondérante.

3° *Conséquences de l'existence de réactions secondaires.* — Malgré le dispositif expérimental utilisé pour diminuer autant que possible la concentration des gaz dans la solution et dans l'atmosphère de la cellule, je n'ai donc pas réussi à éviter l'existence de réactions secondaires. Dans ces conditions, la mesure des débits d'hydrogène et d'oxygène ne me donnaient pas, comme je l'avais espéré, une mesure des vitesses de décomposition respective de l'eau et du peroxyde d'hydrogène. Si même, d'une expérience à l'autre, on était amené à modifier les conditions de réfrigération et de chauffage de la cellule, avec la vitesse de distillation de l'eau, la dilution des gaz et l'importance des réactions secondaires variaient aussi, et je ne pouvais pas mesurer *même en valeur relative* les vitesses de décomposition de l'eau et du peroxyde d'hydrogène. J'ai dû abandonner par suite cette méthode de recherches, sur laquelle j'avais fondé de grands espoirs, pour étudier l'action de divers facteurs sur ces deux vitesses de réactions. La plupart de mes expériences ont été faites à l'air. Il importe donc, dès le début, de déterminer le rôle de l'oxygène dissous dans la décomposition photochimique de l'eau.

(1) L'altération progressive des lampes en quartz à vapeur de mercure ne saurait être mise en cause pour deux séries d'expériences faites avec une lampe à bas régime électrique.

CHAPITRE II

ROLE DE L'OXYGÈNE DISSOUS

L'oxygène dissous exerce un rôle important dans la peroxydation de l'eau par la lumière : cela résulte de ce fait que les concentrations en peroxyde d'hydrogène obtenues par décomposition photochimique de l'eau dans le vide sont toujours extrêmement faibles, tandis que celles obtenues à l'air, dans les mêmes conditions, sont incomparablement plus grandes, 30 à 40 fois, par exemple. La première question qui se pose est de savoir sous quelle forme intervient l'oxygène. Est-ce sous forme d'ozone ou d'oxygène ordinaire ?

L'oxygène est transformé partiellement en ozone par l'action des rayons qui, comme on le verra par la suite, sont justement ceux qui déterminent la formation dans l'eau du peroxyde d'hydrogène ; on peut donc se demander d'abord si la peroxydation de l'eau aérée ne serait pas due, au moins en partie, à une action de l'ozone sur l'eau : ce fait ne saurait surprendre, puisque l'ozone, au contact de certaines substances, telles que l'éther, est capable d'oxyder l'eau en la transformant en peroxyde d'hydrogène ; il est vrai que cette réaction ne se produit pas en l'absence de tout catalysateur, mais le rôle de ces agents pourrait être rempli par la lumière, comme cela se présente souvent. Nous allons donc examiner d'abord l'influence possible de l'ozone dans la peroxydation photochimique de l'eau.

A. — Rôle de l'oxygène triatomique

Remarquons, d'abord, que l'ozone mis en cause serait produit, dans l'eau même, par l'action de la lumière sur l'oxygène dissous : en effet, dans toutes les expériences qu'on va décrire pour étudier l'action de l'oxygène en dissolution, la lumière est émise par une petite étincelle d'aluminium éclatant au sein de l'eau dans un moufle en quartz, en sorte que l'atmosphère en contact avec l'eau, nullement éclairée, ne pouvait s'ozoniser.

1° Si l'ozone exerce vraiment une action peroxydante, on doit trouver qu'au début de l'exposition, alors que la concentration en ozone est nulle ou négligeable, la vitesse de formation du peroxyde d'hydrogène est faible ; elle croît ensuite jusqu'à une certaine valeur limite, à mesure que la quantité d'ozone tendrait elle-même vers une concentration maximum. D'ailleurs, la réaction de destruction mutuelle de ces deux substances sera tout à fait négligeable au moins tant que la concentration de chacune d'elles sera très faible.

On devrait constater, dans l'hypothèse faite, une sorte d'*induction photochimique*, la vitesse de peroxydation de l'eau aérée allant en croissant d'abord avec la durée d'exposition. Or, dans mes nombreuses expériences, effectuées à l'air, je n'ai jamais constaté pareil phénomène.

2° La quantité d'ozone produit irait en croissant avec la teneur en oxygène dissous. Quel que soit l'ordre de cette réaction encore incomplètement étudiée, cela ne fait aucun doute : dans l'air, la quantité d'ozone produit par la lumière ultra-violette est, d'après les mesures de Fraudet ⁽¹⁾, le tiers environ de celle obtenue avec de l'oxygène pur sous la même pression. Or, nous allons constater qu'une variation dans la concentration de l'oxygène dissous dans le rapport de 1 à 5, à partir d'une certaine concentration, n'affecte pas la vitesse de peroxydation de l'eau.

3° Enfin, j'ai tenté quelques expériences directes pour mettre en évidence une action peroxydante de l'ozone ; je n'ai réussi qu'à confirmer le fait déjà signalé page 75, l'action destructive énergétique de l'ozone sur le peroxyde d'hydrogène, à la lumière ultra-violette :

a) Dans une première série d'essais, j'ai soumis, pendant 1 heure, de l'eau soit pure, soit préalablement ozonisée à la lumière d'une étincelle d'aluminium éclatant au sein de l'eau dans un moufle de quartz. Les essais 2 et 4 sont relatifs à l'eau ozonisée dix-milli et demi-milli normale, les autres à de l'eau pure ; les nombres indiqués représentent le volume, en centimètres cubes, de permanganate millinormal versé à la fin de chaque expérience :

N° de l'essai.	1	2	3	4	5
Eau pure.....	2,6		2,25		2,45
Eau ozonisée.		1,8		1,5	

b) Pendant ces essais, l'ozone était d'ailleurs assez vite éliminé par simple décomposition photochimique ($O^3 = O^2 + O$). Pour maintenir constamment une teneur assez élevée, j'ai fait passer, durant l'exposition, un courant d'oxygène ozonisé au sein de l'eau exposée. La source lumineuse était encore une étincelle d'aluminium. Dans ces conditions, les quantités de peroxyde d'hydrogène produites (dosées après avoir chassé l'ozone) étaient à peine dosables, les 5 o/o au plus de celles obtenues dans les mêmes circonstances avec de l'eau pure. L'absorption des rayons actifs par l'ozone ne pouvait être mise en cause, dans ces expériences, car si le gaz se dégageait hors de la solution et séparé d'elle par une lame de quartz, la vitesse de formation reprenait sa valeur normale.

(1) Fraudet. Annales de la Faculté de Sciences de Marseille, 18, 3, 1909.

J'aurai d'ailleurs à revenir sur ces expériences pour montrer justement l'action perturbatrice de l'ozone sur la formation de peroxyde d'hydrogène.

En résumé, *l'ozone n'exerce aucune action peroxydante sur l'eau, même exposée à la lumière ultra-violette.*

B. — Rôle de l'oxygène diatomique.

L'oxygène intervient donc sous sa forme ordinaire O^2 .

Agit-il en se combinant directement à l'eau pure pour donner du peroxyde d'hydrogène :



ou bien la réaction fondamentale de décomposition de l'eau étant réversible



intervient-il simplement pour brûler l'hydrogène mis en liberté et empêcher la réaction inverse (hypothèse β) ? Enfin, les deux actions α et β se superposent-elles ? La dynamique chimique permet de résoudre ce problème complexe.

Hypothèse α . — Alors, à éclaircissement constant, la vitesse de réaction varie avec la concentration en oxygène dissous, par exemple, comme l'équation chimique semble l'indiquer, la vitesse croîtra comme la première puissance de la concentration.

Hypothèse β . — Envisageons le cas où la deuxième hypothèse est seule justifiée :

1° La vitesse d'enrichissement de la solution doit être alors la même tout au début de l'exposition, que l'on opère ou non en présence d'oxygène puisque, dans tous les cas, la concentration des produits formés ($H^2 O^2$, H^3) étant infiniment petite, la vitesse de la réaction inverse sera infiniment petite d'ordre supérieur. Je n'ai pu, en pratique, utiliser cette remarque. car il est impossible de déterminer dans le vide avec précision la valeur initiale de la vitesse, à cause de l'extrême petitesse du phénomène ;

2° La vitesse de peroxydation, dans la même hypothèse, augmentera avec la quantité d'oxygène présent, mais elle tendra, avec une concentration croissante de ce gaz, vers *une limite déterminée* qui n'est autre que la *vitesse de décomposition de l'eau considérée comme irréversible*. Il suffit donc d'étudier comment varie la vitesse de peroxydation avec la concentration en oxygène : l'existence d'une limite sera la justification de l'hypothèse β à l'exclusion de la première. C'est, en effet, ce que les expériences suivantes justifient.

Remarque importante. — La lumière exerce une action destructive sur le peroxyde d'hydrogène, dans certains cas même le phénomène est encore

compliqué par la présence d'ozone. Nous devons donc considérer la *vitesse de peroxydation initiale* déterminée pendant les premiers instants de l'exposition à la lumière; *cette quantité est indépendante de toute action destructive s'effectuant avec une vitesse finie.*

Dispositions d'expériences. — Pour diminuer l'absorption des rayons actifs, l'eau était exposée en couche mince, à la lumière de la source et séparée d'elle seulement par une lame mince de quartz résistant néanmoins à la pression atmosphérique. A cet effet (voir figure 13) l'éclairage se produit au fond d'un moufle en quartz M plongé dans l'eau et mastiqué au col du vase de verre d'Iéna V, par une étincelle condensée alimentée par une bobine d'induction. Les électrodes étaient en aluminium.

A ce récipient sont soudés deux tubes T et T', ce dernier, muni d'une ampoule A destinée à rendre négligeables les variations de pression intérieure par les absorptions possibles de petites quantités d'oxygène par le liquide, sert à faire le vide; on introduit les 50 cm³ cubes d'eau pure par le tube T, pour éviter une souillure par la graisse du robinet R, et on le scelle ensuite. Enfin, les vapeurs nitreuses, produites dans le moufle par l'étincelle, très opaques pour l'ultra-violet lointain, sont balayées par un courant d'air provoqué par une trompe (le tube d'aspiration n'est pas indiqué sur la figure).

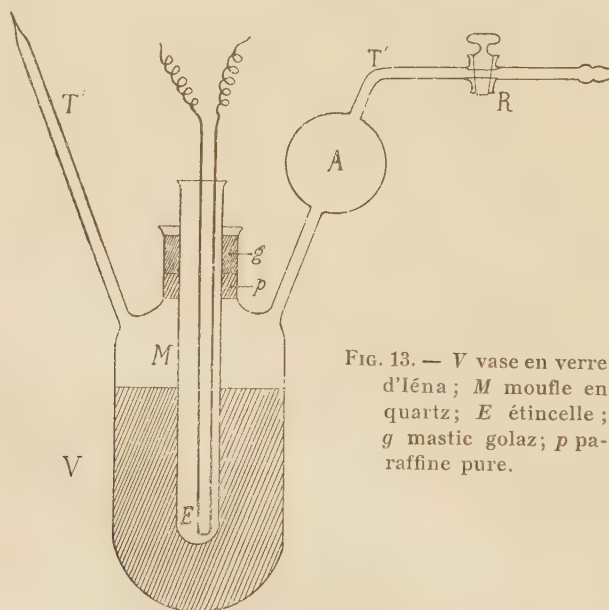


FIG. 13. — V vase en verre d'Iéna; M moufle en quartz; E étincelle; g mastic golaz; p paraffine pure.

Mode opératoire. — L'eau ayant été introduite dans le verre, je commençais par le vider d'air complètement: à ce moment, en retournant brusquement la cellule on n'apercevait plus de bulle emprisonnée dans le tube T. Le vide étant réalisé, on met l'eau en communication avec un réservoir contenant de

l'oxygène pur préparé par du bioxyde de sodium et on règle la pression à la valeur voulue tout en agitant de nouveau l'eau vigoureusement pour la saturer de gaz.

Résultats. — 1° Les expériences de deux premières séries sont relatives à une durée d'exposition d'une heure : quoique ne donnant pas exactement la vitesse initiale de peroxydation, mais sa valeur moyenne pendant ce laps de temps, elles montrent déjà nettement l'existence d'une action limite de l'oxygène. Pour pallier aux irrégularités de l'étincelle, les expériences faites sous la pression ordinaire sont croisées avec les autres. Les vitesses moyennes sont données par le nombre de cm³ de permanganate millinormal versés à la fin de chaque expérience.

Première série d'expériences : *Pression 70 mm.*

N° de l'expérience..	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Pression de O ² sec	749	749	70	749	70	749	749	70	749	70	749
Vitesses	1,5	1,5	1,8	1,65	1,65	1,8	1,75	2,1	1,8	2,0	1,95

Deuxième série d'expériences : *Pression 12 mm.*

N° de l'expérience.....	1	2	3	4	5
Pression de O ² sec.....	748	12	748	12	748
Vitesses	1,85	1,75	2,2	1,7	2,0

La vitesse constatée avec une pression de 70 mm ne paraît pas inférieure à celle obtenue avec de l'oxygène sous une atmosphère ; c'est à peine si les dernières expériences montrent une diminution appréciable pour une concentration soixante fois plus faible (pression de 12 mm).

2° Dans une autre série de 17 expériences, j'ai déterminé pour les pressions de 72, 280 et 750 mm les courbes donnant la concentration en fonction du temps afin d'obtenir pour ces diverses concentrations la vitesse *initiale* par le coefficient angulaire de la tangente à l'origine de chaque courbe. Or les courbes obtenues, que je ne juge pas utile de reproduire ici, se confondent ; la vitesse *initiale* est donc *exactement la même dans les trois cas*.

3° En opérant avec des dilutions encore plus grandes, la vitesse de peroxydation diminue enfin et très vite ; on est alors obligé d'opérer sur un intervalle de temps plus grand pour avoir des concentrations mesurables. Par exemple, pour une pression d'environ 5 mm d'oxygène sec, la vitesse moyenne pendant les deux premières heures est à peu près le dixième de ce qu'elle est aux fortes concentrations, et enfin à peine mesurable (0,1 cm³ de permanganate millinormal versé) avec le vide complet.

En résumé : la vitesse initiale de peroxydation de l'eau exposée à la lumière croît avec la concentration en oxygène dissous, mais elle tend très rapidement vers une limite bien déterminée, approximativement atteinte quand la tension de ce gaz en équilibre avec l'eau est de 20 millimètres de mercure. A partir de cette valeur « critique » une augmentation même considérable de pression ne produit aucun effet.

Ce fait extrêmement remarquable nous conduit donc à admettre le résultat suivant : L'oxygène n'exerce aucune action peroxydante sur l'eau à la lumière ultra-violette, mais, en se combinant à l'hydrogène produit par la décomposition de ce liquide, empêche le phénomène d'être limité par la réaction inverse.

Deux questions se posent maintenant : comment agit l'hydrogène ? Quel composé donne-t-il en s'unissant à l'oxygène ?

1° L'hydrogène agit à l'état naissant :

En effet, si on sature l'eau d'un mélange de 1 volume d'oxygène et 4 volumes d'hydrogène à la pression atmosphérique, on obtient la même peroxydation qu'à l'air : Voici les concentrations obtenues après une heure d'exposition (la lumière émise par l'étincelle subit une diminution progressive).

N° de l'expérience	1	2	3	4
4 H ² + O ²	3,3		2,7	
4 N ² + O ²		3,1		2,5

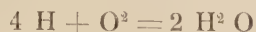
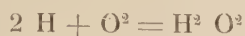
Étant donnée la concentration relativement élevée de l'hydrogène dissous, on peut conclure de ces expériences que l'hydrogène ordinaire (H²) n'a pas à la lumière d'action réductrice sensible sur le peroxyde d'hydrogène. Donc l'hydrogène n'agit qu'à l'état naissant. Ce résultat ne doit pas surprendre, car à l'obscurité on constate une différence d'action toute semblable : l'hydrogène ordinaire est sans action sur le peroxyde d'hydrogène, tandis que ce corps est réduit par l'hydrogène à l'état naissant, si bien que les solutions de peroxyde d'hydrogène peuvent servir de dépolarisants dans les piles.

2° L'hydrogène naissant donne probablement du peroxyde d'hydrogène en se combinant à l'oxygène dissous :

En effet, d'une part cette réaction est facile à produire, même à l'obscurité : si on électrolyse de l'eau acidulée, on constate la formation de peroxyde d'hydrogène à la cathode dans le cas seulement où l'eau est aérée (1).

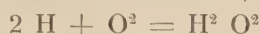
D'autre part, nous ne connaissons que deux combinaisons oxygénées de l'hydrogène, et des deux réactions

(1) Traube. Ber. d. deutschen Chem. Gesellschaft 15, 2434, 1882.



la première, d'ordre inférieur à la deuxième, a plus de chance de se produire.

J'arrive donc à cette dernière conclusion, tout à fait semblable à celle déjà émise à propos de la décomposition photochimique de $\text{H}^2 \text{ O}^2$, qu'en présence de l'oxygène dissous, la vitesse de peroxydation de l'eau, résultat des deux réactions



serait le double de la vitesse de décomposition de l'eau privée d'air.

En résumé : *La vitesse de peroxydation de l'eau aérée, facile à déterminer expérimentalement, donne en valeur relative la mesure de la décomposition de l'eau par la lumière.* Il est même extrêmement probable que cette dernière est *exactement la moitié de la première.*

Remarque. L'hypothèse très probable de la formation de peroxyde d'hydrogène par la combinaison de l'oxygène dissous avec l'hydrogène naissant ne suffit pas à expliquer, à elle seule, l'accroissement *énorme* que subit la vitesse de peroxydation de l'eau quand on passe du vide à l'air, mais seulement une augmentation du simple au double de cette vitesse. Cette explication est donc tout à fait insuffisante. M. Kernbaum qui l'a proposée ⁽¹⁾ a essayé d'expliquer par là la nécessité d'exposer l'eau en couche mince pour augmenter sa peroxydation : suivant cet auteur, on faciliterait ainsi la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène atmosphérique. Or, la concentration en oxygène de l'eau aérée est déjà dix fois supérieure à la concentration *critique* au-dessous de laquelle la vitesse initiale de peroxydation *commence* à diminuer, et il s'en faut de beaucoup que la petite quantité d'oxygène absorbé dans une courte expérience, réduise la concentration à cette valeur. La véritable raison est celle que j'avais déjà donnée ⁽²⁾ en signalant la nécessité d'exposer le liquide en nappe mince : c'est l'absorption par l'eau des rayons actifs.

(1) M. Kernbaum. Société française de physique, 7 juillet 1911.

(2) A. Tian. Comptes Rendus 152, 1483, 29 mai 1911.

CHAPITRE III

RELATIONS ENTRE L'ÉNERGIE LUMINEUSE ET LA DÉCOMPOSITION PHOTOCIMIQUE DE L'EAU

A.— Relations quantitatives ⁽¹⁾

1° Absence d'induction photochimique.

En se plaçant dans des conditions telles que la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène soit faible (exposition à 1 décimètre au moins d'une lampe à mercure à basse tension) on constate pendant un temps relativement long, quelques heures environ, que la concentration croît proportionnellement au temps; ensuite la droite donnant la teneur de la solution s'incurve à cause de l'action décomposante de la lumière sur le peroxyde d'hydrogène. Aucune des nombreuses courbes que j'ai obtenues ne possèdent de point d'inflexion: ici encore *il n'y a pas d'induction photochimique perceptible*.

2° Proportionnalité entre l'énergie incidente et la vitesse de réaction.

Quel que soit le nombre des radiations actives, on a vu que, pour une épaisseur donnée, il doit y avoir proportionnalité entre l'action chimique et l'éclairement total, lorsqu'on modifie ce dernier *sans changer l'intensité relative de chaque radiation*.

J'ai vérifié ce fait en intercalant, sans modifier la distance, et par suite l'absorption par l'air des rayons actifs, une toile métallique sur le trajet de la lumière. La disposition d'expériences était celle déjà utilisée dans le même but pour étudier la décomposition photochimique du peroxyde d'hydrogène: l'écran laissant passer 0,54 de la lumière incidente, réduit d'autant (0,52 et 0,55) la vitesse de réaction.

(1) Il m'est nécessaire de placer cette étude, avant celle relative à la *qualité* de la lumière active: J'aurai, en effet, à m'appuyer sur la proportionnalité entre l'action chimique et l'éclairement incident pour déterminer la nature des radiations agissantes.

Je n'ai pas entrepris l'étude de la relation existant entre l'énergie absorbée et l'action produite. La mesure du rendement, en particulier, eût été intéressante à déterminer pour différentes radiations, mais elle présentait de très grandes difficultés expérimentales.

B. — Nature des radiations agissantes

De premiers essais en décomposant de l'eau dans le vide, m'avaient montré que le débit d'hydrogène était à peu près arrêté lorsqu'une couche d'eau de quelques millimètres recouvrait la cellule ; ce fait prouvait l'absorption par l'eau des rayons actifs et indiquait, par suite, que ces rayons avaient une longueur d'onde très faible ; mais, pour les raisons données déjà, ces expériences ne se prêtaient pas à des mesures correctes d'absorption.

a) DÉTERMINATION DES RAYONS ACTIFS ÉMIS PAR UN ARC AU MERCURE

A BAS RÉGIME ÉLECTRIQUE

Méthode et disposition d'expériences. — J'ai déterminé la nature des radiations agissantes émises par cette source en appliquant la méthode exposée au début de ce travail : l'écran absorbant choisi était de l'eau pure, la source lumineuse une lampe en quartz à vapeur de mercure à *bas régime électrique* (lampe de 220 volts fonctionnant sous 40 volts aux bornes) qui, comme on le verra plus tard, ne détermine qu'une faible décomposition du peroxyde d'hydrogène produit. La lumière agissait dans tous les cas sur une même quantité d'eau pure étendue en nappe mince d'épaisseur toujours la même, après avoir traversé 5 à 6 cm d'air, une lame de quartz cristallisé de 1 mm et, dans certaines expériences, 4 ou 8 mm d'eau pure supportée par la lame de quartz. Les quantités de peroxyde d'hydrogène formées pendant la première heure d'exposition donnent sensiblement la valeur de la vitesse initiale ; elles sont très petites à cause de l'affaiblissement de la lumière produite par le quartz et l'écran d'eau, et surtout parce que les dimensions relativement restreintes de la lame de quartz limitaient l'étendue de la couche d'eau exposée à seulement 25 cm². Aussi, ai-je employé pour ce dosage une liqueur de permanganate d'une extrême dilution (demi-millinormale) pour augmenter le plus possible la précision des dosages ; les écarts entre mêmes expériences étaient d'ailleurs supérieurs à 0,1 cm³, approximation des titrages, et imputables probablement à de petites irrégularités dans l'émission de la lampe. Pour éliminer l'influence de ces irrégularités, j'ai dû multiplier les expériences et croiser celles faites sans écran d'eau avec les expériences effectuées avec écran.

Résultats. — Le tableau suivant donne les résultats obtenus ; les nombres indiqués représentent le volume, en cm³, de permanganate demi-millinormal

versé ; ceux inscrits sur la dernière ligne donnent, pour les expériences faites avec écran absorbant, le rapport de la vitesse à la moyenne des vitesses obtenues sans écran, dans les expériences qui encadrent la première.

Première série d'expériences. Écran de 4 mm d'eau.

N° de l'expérience..	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Concentration finale.												
Avec écran de 4 mm.		0,75		0,8			1,1		1,0		0,95	
Sans écran.	1,2		1,15		1,7	1,95		1,85		1,55		1,85
Rapport des vitesses.		0,63		0,56			0,58		0,59		0,56	
Rapport moyen des vitesses 0,584												

Deuxième série d'expériences. Écran de 8 mm d'eau.

N° de l'expérience..	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Concentration finale.										
Avec écran de 8 mm.....		0,50		0,55		0,45			0,45	
Sans écran.....	1,8		1,45		1,60		1,15	1,3		1,5
Rapport des vitesses		0,31		0,36		0,33			0,32	
Rapport moyen des vitesses								0,33		

On peut déjà voir, avec ces données, si le nombre des rayons actifs ne se réduirait pas à 1.

En conservant les notations déjà employées, nous aurons à vérifier si les trois équations

$$V = \varphi \varepsilon \quad (1)$$

$$0,584 \cdot V = \varphi \varepsilon \cdot e^{-a \times 0,4} \quad (2)$$

$$0,33 \cdot V = \varphi \varepsilon \cdot e^{-a \times 0,8} \quad (3)$$

sont compatibles. Or, on tire de la première et de la deuxième équation,

$$\frac{V}{\varphi \varepsilon} = 1 \quad a = 1,35$$

ce qui donne pour valeur de $e^{-a \times 0,8}$:

$$e^{-1,35 \times 0,8} = 0,339$$

au lieu de 0,33 donné par l'équation (3). C'est, à la précision des mesures près, la même valeur. Il n'y a donc, dans le rayonnement complexe émis par une lampe à mercure à basse tension, qu'une seule radiation déterminant la décomposition de l'eau.

Détermination approximative de la longueur d'onde de cette radiation.

Les équations précédentes fournissent pour valeur du coefficient d'absorption (par centimètre).

$$(1) \text{ et } (2) \quad a = 1,35$$

$$(1) \text{ et } (3) \quad a = 1,38$$

$$\text{On peut accepter} \quad a = 1,36$$

La valeur de la constante d'absorption pour l'eau de la radiation active va permettre de déterminer approximativement sa longueur d'onde.

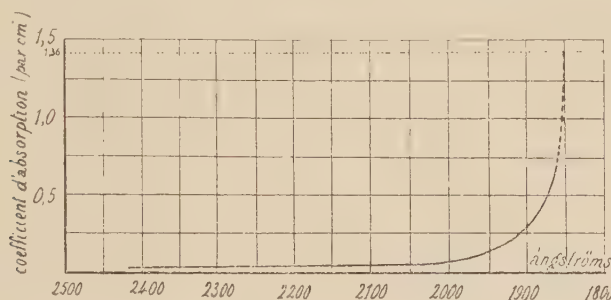


FIG. 14 — Courbe d'absorption de l'eau.

L'absorption par ce liquide dans l'ultra-violet a été étudiée par Kreusler ⁽¹⁾ : la courbe donnant la constante a en fonction de la longueur d'onde s'arrête, il est vrai, à l'ordonnée 0,688 pour l'abscisse 1860, mais on se rend compte facilement à son allure rapidement ascendante qu'elle passerait par la valeur trouvée $a = 1,36$ pour une λ peu inférieure. La figure 14 donne en pointillé une partie extrapolée de la courbe et permet, sans grande erreur, d'attribuer à la radiation intéressante une longueur d'onde voisine de 1850 Å.

Mesures au spectrographe. — Le rayonnement d'une lampe à mercure à basse tension doit renfermer une raie, ou un groupe de raies très voisines vers la longueur d'onde 1850. Ce résultat demandait à être confirmé par un examen spectroscopique. Or, les dernières raies connues du mercure s'arrêtaient à 2130

(1) Kreusler. Annalen der Physik 6, 412, 1901.

angströms ⁽¹⁾, il me fallait, par suite, étudier le spectre de cette source dans l'extrême ultra-violet, avec un spectrographe convenable, pour vérifier l'existence des rayons découverts ainsi par des moyens purement chimiques et déterminer plus exactement leur longueur d'onde.

Le quartz étant, comme l'air, en épaisseur un peu notable, opaque pour des radiations aussi réfrangibles, je devais me servir d'un spectrographe en fluorine dans le vide. Je ne reviendrai pas sur l'appareil que j'ai construit à cet effet et sur son fonctionnement. La figure 15, planche II, donne les spectrogrammes obtenus avec une lampe en quartz aux régimes de 23, 32 et 45^v : on constate de nouvelles radiations B, C, D et l'existence, dans la *région prévue*, soit d'une seule raie A pour le plus bas régime possible, soit, pour une tension un peu plus élevée, de deux bandes étroites et voisines A', A'' symétriquement disposées par rapport à A et résultant de l'inversion de la première; l'écart entre A' et A'' croît d'ailleurs avec la tension comme je le montrerai plus loin. Par des mesures au comparateur sur des clichés obtenus avec éclairage de la fente par une étincelle d'aluminium et l'arc au mercure, j'ai pu déterminer, à l'aide des raies connues de ces métaux, les longueurs d'onde des nouvelles radiations A, B, C, D : j'ai trouvé ainsi 1849, 1941, 1971 et 2000 angströms, à une unité près ⁽²⁾.

b. GÉNÉRALISATION : NATURE DES RADIATIONS APTES A DÉCOMPOSER L'EAU.

On vient de voir que la lumière de l'arc au mercure décompose l'eau grâce aux radiations très réfrangibles qu'elle renferme. *Toutes les radiations de faible longueur d'onde $\lambda < 1900$ environ* ⁽³⁾ *possèdent cette propriété à l'exclusion des autres.* En effet :

(1) Eder et Valenta. Ann. der. Physik und Chemie, 55, 479, 1805.

Dans un article sur la stérilisation de l'eau par la lumière de très courte longue d'onde (*Nature*, 21 juillet 1910, p. 71), M. T. Lyman signale l'existence d'une raie du mercure de longueur d'onde 1.850 angströms ; M. Hancke (*Inaugural-Dissertation*, Berlin, 1909), signale également cette raie dans le spectre d'étincelle du mercure. Je n'avais pas eu connaissance de ces indications lorsque j'ai découvert par la photochimie les radiations du mercure capables de produire du peroxyde d'hydrogène, et lorsque, peu après, j'ai pu photographier la raie 1.849 et les radiations voisines provenant de l'inversion de celle-ci.

(2) Sur de premières photographies (Comptes Rendus 152, 1483, 1911) faites avec un spectrographe en fluorine mais à l'air et avec des plaques ordinaires, j'avais constaté avec de longues poses, *à la fois* sur la même plaque la raie simple 1849 et les bandes qui limitent la raie inversée. Ces impressions se produisaient *successivement* à mesure que la lampe, froide au début, allait en s'échauffant pour prendre son régime définitif.

(3) Ainsi que j'ai déjà eu l'occasion de le signaler (Note de la page 31, 1^{re} Partie), il est impossible d'assigner une limite *précise* aux radiations capables d'effectuer une transformation donnée.

1° J'ai constaté que l'étincelle d'aluminium dont la lumière renferme les radiations 1854, 1857,5 et 1862, décompose l'eau : j'ai déjà eu l'occasion de mentionner et même d'utiliser ce phénomène (étude de l'influence de l'oxygène dissous, chapitre précédent).

De même l'étincelle entre électrodes de fer et surtout d'argent dont les spectres (figure 16, planche II) renferment des radiations au-dessous de 1900, produisent des quantités sensibles de peroxyde d'hydrogène.

2° Les radiations de plus grande longueur d'onde ne décomposent pas l'eau ; la limite d'activité semble s'arrêter à 1900 environ. En effet, l'étude précédente montre l'inactivité sur l'eau des radiations autres que 1849 présentes dans le spectre du mercure, et, en particulier, de la raie immédiatement voisine 1941. D'autre part, les lampes en quartz ayant fonctionné longtemps à haut régime ont un spectre ultra-violet extrême considérablement affaibli, et même entièrement supprimé en dessous de 1900 : fait remarquable et sur lequel j'aurai l'occasion de revenir, de pareilles lampes ne donnent plus de peroxyde d'hydrogène, même si elles fonctionnent à un bas régime électrique. Enfin l'étincelle entre électrodes de zinc dont les dernières fortes raies sont à 2030 (figure 16, planche II), ne produit pas ou à peine la décomposition de l'eau.

Conséquences. — 1° Les rayons actifs sont ceux qui, dans la région ultra-violette, sont absorbés par l'eau : la courbe d'absorption déterminée par Kreusler (figure 14) s'élève, en effet, rapidement à partir de 1900, dans la région où les radiations commencent justement à être capables de décomposer ce liquide.

L'opacité de l'eau pour les rayons actifs était nécessaire (loi de Grothus), mais il est remarquable qu'elle se manifeste, dans l'ultra-violet *en même temps* que l'activité chimique. Ce fait semble indiquer entre les deux phénomènes une relation de cause à effet, circonstance peu favorable à l'hypothèse photo-électrique de M. Kernbaum dont il sera question plus loin.

2° L'eau absorbant, comme toute substance photochimique, les rayons qui agissent sur elle, ne sera décomposée qu'à la surface, et d'autant moins profondément que les rayons actifs seront plus réfrangibles. Ainsi la lumière de l'étincelle d'aluminium agit moins superficiellement que celle d'un arc au mercure. Cet « effet de peau », suivant l'expression des électriciens, doit être extrêmement marqué pour les radiations fort peu pénétrantes émises par les tubes à hydrogène à fenêtre de fluorine.

Dans le cas d'un éclairage monochromatique λ , on peut facilement calculer la valeur de la vitesse, lorsque l'eau est exposée en couche épaisse. Si $\varphi \varepsilon$ est, suivant la notation adoptée, la vitesse de réaction pour l'éclairement ε fourni

au liquide lorsque l'absorption est négligeable (couche mince), pour une épaisseur l , la vitesse sera

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\varphi}{a} \cdot \varepsilon \cdot (1 - e^{-al})$$

par cm^2 d'eau exposée a étant le coefficient d'absorption de l'eau pour la radiation λ .

Par exemple, avec un éclairage par un arc à mercure à basse tension, il n'y a qu'une seule radiation active, et la relation ci-dessus sera applicable. Voici une vérification expérimentale : en exposant dans un même cristalliseur de section 119 cm^2 , 25 et 45 cm^3 d'eau, ce qui correspond à des épaisseurs de 0,21 et 0,382 cm, les vitesses de réaction *initiales* sont dans le rapport $\frac{32,0}{53,5} = 0,598$. Or ce rapport doit être d'autre part ($a = 1,36$) :

$$\frac{1 - e^{-1,36 \times 0,21}}{1 - e^{-1,36 \times 0,382}} = 0,615,$$

concordance satisfaisante à moins de 3 o/o.

3° La lumière du soleil ne peut déterminer, à la surface du sol, la décomposition de l'eau.

En effet, aux faibles altitudes, le spectre solaire s'arrête à peu près à la radiation 2920, c'est-à-dire bien avant la région active sur l'eau.

J'ai donc été extrêmement surpris, quand M. Kernbaum prétendit avoir pu réaliser la décomposition de l'eau par les rayons solaires ⁽¹⁾. A l'air, il constatait cette action en exposant de l'eau additionnée *au préalable* d'iodure de potassium amidonné : dans ces conditions, le bleuissement n'avait rien de spécifique du peroxyde d'hydrogène puisqu'on sait que les solutions d'iodures dans l'eau aérée jaunissent lentement, même à l'obscurité ; d'ailleurs une trace d'acide iodhydrique mise en liberté par l'action de l'anhydride carbonique de l'air n'aurait pas tardé, dans ces conditions, à s'oxyder très vite ⁽²⁾. Dans le vide une décomposition extrêmement faible lui était révélée par une augmentation de pression due au dégagement d'hydrogène et donnée par un petit manomètre, ou par l'action du peroxyde d'hydrogène produit sur une plaque photographique. Cette dernière méthode, fort peu sûre en milieu très dilué, ainsi que j'ai l'occasion de le signaler, n'est pas mentionnée dans le deuxième mémoire plus étendu, relatif à ces expériences, présenté à l'Académie

(1) Kernbaum. Société Française de Physique, 7 juillet 1911.

Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie, p. 583, 1911.

(2) Plotnikow. Zeitsch f phys. Chemie 58 214 1907 ; 64 215 1908.

Germ. M. Creighton. Proc. et Trans. Nova Scotian Institut of Science 12, 49, 1908.

de Cracovie : quand au dégagement de gaz n'était-il pas dû à l'action de la chaleur sur le masticage que comportait l'appareil de M. Kernbaum, le mois de juin 1911 ayant été particulièrement chaud ? Ce fait serait d'autant plus probable que pendant le même été de l'eau pure que j'ai exposée dans deux vases de quartz également mastiqués à la glu marine, possédait après un mois d'insolation, une odeur forte, une couleur jaune et réduisait notablement une solution de permanganate acidulée. Trois autres essais faits, au contraire, en 1912, en exposant chaque jour pendant les heures de plein soleil, un vase de quartz scellé au chalumeau oxhydrique, ne m'ont donné aucune trace de peroxyde d'hydrogène (limite de sensibilité 0,02 milligramme par litre). Dans ces conditions, il ne paraît pas que les expériences de M. Kernbaum prouvent une action de la lumière solaire sur l'eau et puissent infirmer mes propres expériences.

Remarque. Il ne faudrait pas déduire de l'aptitude des rayons de courte longueur d'onde à donner du peroxyde d'hydrogène, l'absence de pouvoir décomposant sur cette même substance. Au contraire ainsi que j'ai déjà eu l'occasion de le signaler, les radiations deviennent de plus en plus aptes à la décomposer à mesure que la longueur d'onde diminue. L'existence simultanée, pour une même radiation, de ces deux actions d'apparence inverse, doit d'autant moins surprendre que les deux réactions chimiques sont différentes : la formation de peroxyde d'hydrogène aux dépens de l'eau s'accompagne d'un dégagement d'*hydrogène*, tandis que sa destruction met en liberté de l'*oxygène* : on ne peut donc opposer les propriétés chimiques des rayons générateurs de peroxyde d'hydrogène à celles des rayons destructeurs, mais plus exactement aux propriétés chimiques des rayons *qui ne sont que* destructeurs.

CHAPITRE IV

ROLE DES POUSSIÈRES ET DES IONS DE L'AIR

M. Kernbaum a proposé ⁽¹⁾ l'hypothèse suivante pour expliquer la décomposition de l'eau par la lumière ultra-violette : l'effet photoélectrique de ce liquide découvert par E. Bloch ⁽²⁾ augmenterait l'ionisation de l'eau et les

(1) M. Kernbaum. Société Franç. de Physique 7 juillet 1911.

(2) E. Bloch. Le Radium 6, 75, 1909.

ions OH, libérés de leur électricité négative, se combineraient ensuite entre eux pour donner du peroxyde d'hydrogène. M. Kernbaum n'ayant décrit aucune expérience pour justifier sa supposition, j'ai cru devoir examiner si vraiment l'effet photoélectrique joue un rôle dans la décomposition de l'eau par la lumière.

L'eau, d'après E. Bloch, ne présente une action photoélectrique que parce qu'elle renferme presque toujours des poussières notamment à sa surface. L'eau pure prélevée au sein d'une grande masse d'eau distillée préparée avec soin n'est pas ou fort peu photoélectrique ; elle le devient immédiatement, et à un haut degré, si on la touche avec certaines substances telles que le suif, l'huile de ricin, etc... Il m'était donc facile de vérifier l'hypothèse de M. Kernbaum en soumettant à la lumière, de l'eau pure prélevée au sein d'une grande masse de ce liquide suivant les indications de E. Bloch, touchée ou non avec ces dernières substances. Dans le premier cas, la vitesse de réaction devait être nulle ou tout au moins très faible, et, au contraire, grande avec l'eau très photoélectrique. Voici les valeurs initiales des vitesses de réaction obtenues dans ces conditions.

Expérience 1

Essai N°	1	2	3
Eau pure	0,95		0,97
Eau pure + suif...		0,88	

Expérience 2

Essai N°	1	2	3
Eau pure	1,1		1,1
Eau pure + ricin..		0,98	

les vitesses sont données par le nombre de cm^3 de MnO_4K millinormal (déterminé à $0,05 \text{ cm}^3$ près) versés après une courte exposition à la lumière d'une étincelle d'aluminium (4 minutes pour les essais de l'expérience 1 et 9 minutes pour ceux de l'expérience 2). On voit donc que la souillure de l'eau n'entraîne pas une augmentation de la vitesse de réaction, mais plutôt une légère diminution. Des expériences toutes semblables avec une lampe à vapeur de mercure me donnèrent des résultats aussi nets : *l'effet Hertz n'intervient donc nullement dans la décomposition de l'eau.*

L'hypothèse de M. Kernbaum semblait d'ailleurs peu probable : l'effet photoélectrique n'est pas produit exclusivement par les radiations de très courte longueur d'onde, comment expliquer alors l'action photochimique de ces seules radiations ? Par contre, il n'était pas impossible que l'effet Lénard

intervienne par les ions produits dans l'air, puisque les rayons qui déterminent ce phénomène sont justement localisés dans l'extrême ultra-violet. Il m'a paru intéressant de tenter quelques expériences pour voir si les ions produits dans l'air n'exerceraient pas une action dans la peroxydation photochimique de l'eau.

J'ai cherché à attirer dans la solution les ions des deux signes présents dans l'air, au voisinage de la source. A cet effet, deux cristallisoirs contenant la même quantité d'eau, également éclairés par une lampe en quartz à vapeur de mercure étaient soumis l'un au potentiel 700 volts (+ 700 ou — 700 suivant les expériences) et l'autre au potentiel 0. Je reliais également au sol l'armature métallique de la lampe et un de ses pôles (l'autre était au potentiel 27 volts). De premiers essais m'ont montré que la vitesse de réaction était, non pas plus grande, mais légèrement plus faible au sein de l'eau portée à un haut potentiel (quel qu'en fût d'ailleurs le signe). J'ai eu bientôt l'explication de cette diminution, elle était due simplement à un très léger voile de poussières attirées par action électrostatique sur la surface de l'eau. En se mettant à l'abri de cette perturbation, la vitesse restait la même dans les deux cristallisoirs.

L'effet Lénard produit dans l'air au voisinage de la source, pas plus que les propriétés photoélectriques de l'eau ne peuvent donc être mis en cause. *La décomposition de l'eau par la lumière produite par les rayons que cette substance absorbe, est par suite une réaction photochimique véritable.* Cette conclusion justifie l'application de la loi de Guldberg et Waage faite en étudiant l'action de l'oxygène dissous, et l'usage que l'on en fera encore dans la suite.

CHAPITRE V

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA VITESSE DE DÉCOMPOSITION PHOTOCHEMIQUE DE L'EAU

Je ne reviendrai pas sur la méthode et la disposition d'expériences employées pour déterminer le coefficient de température de la vitesse de décomposition de l'eau par la lumière ; elles ont été décrites en étudiant l'effet de la température sur la destruction photochimique du peroxyde d'hydrogène. Je veux rappeler toutefois combien la mesure précise de ce coefficient de température est difficile, malgré la disposition utilisée qui élimine complètement l'influence des variations accidentelles de la source de lumière. J'ai

dû faire encore un très grand nombre d'expériences. Ces essais sont relatifs à de courtes durées d'exposition afin d'avoir, comme toujours, la valeur initiale de la vitesse ; la source de lumière était une lampe en quartz à mercure à basse tension ; 45 cm³ étaient exposés dans chaque cristallisoir.

Première série d'expériences. -- a) A la même température, le rapport des vitesses dans les deux cristallisoirs B et A a d'abord été trouvé égal à :

1,10 ; 1,06 ; 1,115 ; 1,06 ; 1,065 ; 1,13 ; moyenne : 1.089.

b) On procède ensuite à des mesures des vitesses initiales V_A et V_B (nombre de cm³ de MnO⁴K millinormal versés à la fin de l'expérience) à des températures différentes T_A et T_B : le cristallisoir A est entouré de glace.

N° de l'essai	1	2	3	4
V_A	11,3	11,4	10,6	11,0
V_B	14,2	14,3	13,5	14,0
V_B corrigée	12,97	13,07	12,33	12,8
T_A	8°,3	8°,0	8°,7	9°,4
T_B	20°,3	20°,5	20°,6	20°,7
$a = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\frac{10}{T_B - T_A}}$	1,12	1,115	1,135	1,143

c) Enfin, pour encadrer ces mesures, une nouvelle série de huit expériences donne, pour le rapport des vitesses à la même température :

1,12 ; 1,045 ; 1,105 ; 1,07 ; 1,105 ; 1,10 ; 1,09 ; 1,125.

dont la moyenne est 1.094. Moyenne générale 1.092. C'est ce facteur qui a servi à corriger les vitesses obtenues pour B dans le tableau ci-dessus pour tenir compte de la dissymétrie des deux cristallisoirs.

Deuxième série d'expériences. — J'ai refait, pendant l'hiver, une autre série d'essais en chauffant le courant d'eau entourant l'un des cristallisoirs.

J'ai obtenu ainsi les résultats suivants (la durée d'exposition varie d'un essai à l'autre, mais est la même pour les deux réactions effectuées comparativement dans A et B).

N° de l'essai	1	2	3	4	5	6	7
V_A	4,4	4,4	7,55	3,6	3,4	3,1	3,9
V_B	4,65	4,5	7,7	4,45	4,35	3,7	4,15
V_B corrigée	»	»	»	4,28	4,18	3,56	»
T_A	8°,5	8°,5	8°,5	8°,5	8°,5	8°,8	8°,8
T_B				21°,1	26°,8	20°,8	
$a = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\frac{10}{T_B - T_A}}$	»	»	»	1,15	1,18	1,12	»

Les essais 1, 2, 3 et 7 effectués à la même température donnent pour la correction de dissymétrie :

1,05; 1,02; 1,02; 1,06 moyenne 1,04.

Ce facteur a permis de corriger les vitesses trouvées dans le cristalliseur B dans les essais 4, 5 et 6 relatifs à des températures différentes.

La moyenne générale des valeurs trouvées pour α dans les deux séries d'expériences est 1,137. *On peut donc accepter*, avec une erreur qui ne paraît pas devoir excéder quelques o/o et dans l'intervalle de 8° à 20° 1,14 *pour rapport des vitesses correspondant à une augmentation de température de 10° l'éclairage étant produit par une lampe en quartz à vapeur de mercure à bas régime électrique*. Ce coefficient est donc petit comme pour la plupart des réactions photochimiques pures.

CHAPITRE VI

INFLUENCE DE CERTAINES MATIÈRES ÉTRANGÈRES SUR LA DÉCOMPOSITION PHOTOCHEMIE DE L'EAU

Thiele qui a signalé le premier la formation dans l'eau de traces de peroxyde d'hydrogène par la lumière de l'arc au mercure, considérait comme très possible que des impuretés en quantité minime pussent jouer un rôle important dans ce phénomène. Depuis, d'autres auteurs ont attribué à la *seule* action de substances étrangères, telles que des bases ou des acides, l'existence de peroxyde d'hydrogène dans l'eau irradiée. Il importait donc d'étudier l'influence de ces substances, tout au moins des acides, des bases et des impuretés contenues dans l'eau distillée ordinaire des laboratoires, pour voir si la peroxydation de l'eau ne serait pas due à leur présence. Disons dès maintenant que les résultats trouvés prouvent, au contraire, que les matières étrangères ne favorisent jamais la peroxydation de l'eau, et que l'action exercée, toujours retardatrice, s'explique par l'absorption lumineuse qu'elles provoquent.

A. — Influence des acides.

J'ai étudié l'action de l'acide sulfurique dont la transparence, dans l'ultra-violet, est remarquable.

1° De l'acide sulfurique pur en solution dix-millinormale (0,1 mgr d'hydrogène acide par litre) dans l'eau pure, se comporte exactement comme de l'eau non acidulée ;

2° A une concentration dix fois plus grande, solution millinormale une influence est à peine perceptible : on a trouvé que la vitesse de réaction devient les

0,95 1,00 1,01 1,00 (moyenne 0,99)

de la valeur obtenue avec l'eau pure ; il semble donc y avoir plutôt une action retardatrice ;

3° Enfin si l'on emploie des solutions beaucoup plus concentrées, on constate une action sensible, un *ralentissement* : la vitesse est aussi réduite aux

0,84 0,88 0,86 (moyenne 0,86)

de sa valeur avec une solution décinormale (4,9 gr. d'acide par litre).

Cette action retardatrice est d'ailleurs explicable par la seule absorption des radiations extrêmes par l'acide sulfurique : les spectres de la figure 11, planche I, montrent, en effet, que si cet acide est, aux concentrations élevées, encore transparent à l'ultra-violet ordinaire, il n'en est plus de même pour l'ultra-violet de Schumann.

B. — Influence des alcalis.

La présence des alcalis comme celle des acides, entraîne une diminution de la vitesse de peroxydation de l'eau ; *cette action est très accentuée.*

Essais avec la potasse caustique. — En solution décinormale la potasse caustique arrête presque la décomposition photochimique de l'eau. La vitesse de réaction pour des concentrations plus faibles est réduite aux fractions suivantes (éclairage par une lampe à mercure à basse tension).

Solution centinormale.....	0,16	0,13	moyenne	0,15
— millinormale.....	0,42	0,36	»	0,39
— dix-millinormale....	0,865	0,88	»	0,87
— cent-millinormale...	0,995	0,98 0,96	»	0,98

Comme toujours, ces mesures comparatives ont été faites en irradiant en même temps de l'eau pure de manière à éliminer l'influence des variations possibles du rayonnement incident.

La potasse exerce donc sur le phénomène photochimique une action très grande, uniquement retardatrice ; est-elle due à la seule absorption des rayons actifs ? La figure 17, planche II, montre en effet, que la potasse est absorbante dans l'ultra-violet extrême, même aux très grandes dilutions ⁽¹⁾. N'y aurait-il

(1) Il est intéressant de comparer les spectres des figures 9 et 17 : comme le peroxyde d'hydrogène, la potasse est surtout absorbante pour les petites longueurs d'onde, mais contrairement à lui, dans de larges limites de concentrations, elles ne « coupe » que le bout du spectre. L'absorption de la soude (fig. 18) présente la même particularité : les courbes d'absorption des alcalis doivent se relever brusquement à partir de 2000 angströms environ.

pas à côté d'une notable diminution de la vitesse de décomposition de l'eau, due à l'affaiblissement de la lumière par la potasse, une action accélératrice qui passerait inaperçue, à moins d'opérer avec une couche *extrêmement* mince (1) ? Il est possible, comme on va voir, de constater si vraiment la potasse exerce une action chimique.

1° Appelons a le coefficient d'absorption de l'eau et b celui de la potasse *considérée isolément*, pour la radiation 1849 qui agissait seule dans ces expériences. Soient d'autre part pour cette même radiation φ , le pouvoir photochimique relatif à la décomposition de l'eau et ε l'éclairement ; on peut calculer facilement ce que doit devenir la vitesse de réaction, si la potasse *dissoute* n'exerce aucune action chimique et comparer le résultat obtenu à celui fourni par l'expérience.

En effet la vitesse obtenue avec de l'eau pure sera, comme on a vu,

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\varphi}{a} \cdot \varepsilon \cdot (1 - e^{-al})$$

(l épaisseur de la couche absorbée), et dans le cas d'une solution de potasse, dans l'hypothèse où cet alcali n'exerce aucune action chimique :

$$\frac{dQ'}{dt'} = \frac{\varphi}{a+b} \cdot \varepsilon \cdot [1 - e^{-(a+b)l}]$$

Donc, le rapport des vitesses sera

$$\rho = \frac{a}{a+b} \cdot \frac{1 - e^{-(a+b)l}}{1 - e^{-al}}$$

2° Il faut trouver la valeur du coefficient d'absorption de la potasse pour les différentes concentrations. Comme aux très grandes dilutions, cet alcali est entièrement dissocié en ses ions, une variation de concentration n'entraîne plus aucune modification chimique de cette substance et la loi de Beer est évidemment applicable : il suffit alors de déterminer le coefficient d'absorption b pour une seule concentration ; si N est la normalité de la solution (nombre de molécules-grammes par litre), on aura

$$b = mN.$$

J'ai déterminé la constante m par une méthode analogue à celle qui m'a permis de déterminer le coefficient d'absorption de l'eau : une lame de quartz supportant 4 mm d'une solution de potasse d'un titre convenable, ou, au

(1) Il est pratiquement impossible d'étendre sur une grande surface le liquide en couche ayant moins de quelques millimètres.

contraire, 4 mm d'eau pure, servait d'écran à la lumière d'une lampe à mercure à basse tension qui, dans tous les cas, éclairait la même quantité d'eau pure placée sous la lame de quartz. La vitesse de formation du peroxyde d'hydrogène dans cette masse d'eau donnait la mesure de l'intensité de la radiation 1849 après le quartz. Ainsi que j'ai eu l'occasion de le mentionner, les vitesses mesurées sont petites, à cause de la faible étendue d'eau exposée, limitée par les dimensions de l'écran (la lame de quartz n'avait que 25 cm²) et de la diminution notable de l'éclairement due à la couche d'eau de 4 mm, aussi la précision des mesures était faible (1 : 10 environ).

En opérant avec une couche absorbante de 4 mm de potasse de normalité 1/4000, la vitesse de peroxydation est réduite aux 0,58 et 0,62 (moyenne 0,6) de la valeur qu'elle a lorsque l'écran est constitué par de l'eau pure. On déduit de là que le coefficient absorption m par cm pour une solution de normalité 1 est

$$m = \frac{4000}{0,4} \times \text{Log } 0,6 = 5100$$

3° Le rapport ρ des vitesses pour les différentes concentrations sera donc :

$$\rho = \frac{1,36}{1,36 + 5100 N} \times \frac{1 - e^{-(1,36 + 5100 N) l}}{1 - e^{-1,36 l}}$$

Le tableau suivant donne pour $l = 0,4$ cm, les valeurs de ρ calculées et celles trouvées expérimentalement :

Normalité...	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001
calculée...	0,006	0,06	0,46	0,91	0,99
trouvée...	<0,02	0,14	0,39	0,87	0,98

Étant donnée la précision des mesures, on est en droit de considérer la concordance comme satisfaisante.

La potasse caustique n'exerce donc aucune action chimique sur la décomposition exercée par la lumière sur l'eau ; elle diminue la vitesse de réaction par l'absorption qu'elle exerce sur les radiations agissantes.

Essai avec la soude caustique. — On constate les mêmes phénomènes avec la soude : la vitesse de réaction très affaiblie, presque annulée pour une concentration supérieure à la décinormalité, reprend les 0,9 de la valeur relative à l'eau pure quand la dilution est supérieure à 0,0001 N. Là encore la cause de la diminution semble due uniquement à l'absorption lumineuse : presque insensible pour les rayons ultra-violets $\lambda > 2000$, l'absorption devient au contraire manifeste à partir de la millinormalité pour les rayons extrêmes (figure 18, planche II). La soude caustique paraît à peu près aussi opaque que la potasse pour la radiation 1849.

**C. — Influence des impuretés contenues dans l'eau
distillée ordinaire.**

La vitesse de formation de peroxyde d'hydrogène est sensiblement plus faible, lorsqu'on fait usage d'eau distillée ordinaire que si l'on expose de l'eau purifiée soigneusement, de faible conductivité électrique.

Voici les vitesses obtenues avec les divers échantillons d'eaux distillées A, B, C déjà étudiées au point de vue de la vitesse de décomposition (voir page 73), et une autre D distillée au laboratoire comme C, mais à une époque différente, la vitesse relative à l'eau pure étant représentée par 1.

Échantillon A de conductivité.	7	10^{-6}	à 18°..	...	0,55; 0,58.
» B »	8	10^{-6}	»		0,515.
» C »	4,7	10^{-6}	»	..	0,58; 0,57.
» D »	7	10^{-6}	»		0,35.

Le ralentissement de la vitesse de peroxydation est-il dû à l'opacité de l'eau impure ou bien n'est-il qu'une apparence, les matières étrangères contenues dans l'eau distillée ordinaire (substances organiques) venant simplement détruire le peroxyde d'hydrogène produit par les radiations ultra-violettes ? Nous allons examiner, en premier lieu, cette dernière hypothèse.

1° L'eau distillée impure renferme, comme on l'a vu, des matières qui provoquent une destruction énergique du peroxyde d'hydrogène à la lumière et ces substances agissent *seulement* en catalyseurs ; cette action ne saurait intervenir ici pour expliquer la diminution de la valeur *initiale* de la vitesse de peroxydation, *indépendante*, j'insiste encore sur ce point, *de tout phénomène de décomposition s'exerçant avec une vitesse finie*. Il faudrait donc admettre une *réduction* du peroxyde d'hydrogène *naissant*, incapable de se produire avec le peroxyde d'hydrogène ordinaire. Dans cette hypothèse, la quantité des matières réductrices étant forcément limitée, la vitesse de peroxydation, après une diminution apparente au début de l'exposition, reprendrait sa valeur normale.

Or, voici les résultats obtenus en étudiant la marche de la décomposition de l'eau A. La variation de la concentration au début de l'exposition permet de déterminer la vitesse initiale V: 4,2. D'autre part, la constante de vitesse de décomposition K est égale à 0,58. Si V est vraiment constante, au bout d'un temps t la concentration sera (voir plus loin page 116).

$$C = \frac{4,2}{0,58} (1 - e^{-0,58 t})$$

si au contraire la vitesse V déterminée par l'expérience est une valeur trop faible, la concentration effective sera plus grande que la quantité calculée. Au bout de 1,05 et 3 heures on trouve ainsi :

	Concentration calculée	Concentration observée
1 ^{re} ,05	3,33	3,4
3 ^{re} ,00	6,00	6,2

L'écart entre ces nombres, de l'ordre des erreurs d'expérience, ne saurait confirmer cette hypothèse.

2° La diminution sensible de la vitesse de peroxydation de l'eau impure serait donc due à une diminution de la transparence de l'eau? Quelques essais paraissent montrer qu'effectivement l'eau est moins transparente quand elle est insuffisamment purifiée. Un écran de cette eau affaiblit la peroxydation sensiblement plus qu'une couche de même épaisseur d'eau pure intercalée sur le faisceau incident. Les photographies de la raie 1849 à travers les mêmes écrans semblent indiquer le même résultat. Je n'ai pas entrepris comme pour les solutions de potasse l'étude quantitative de cette absorption, pour voir si elle explique, à elle seule, le ralentissement de la peroxydation de l'eau impure: le résultat trouvé étant relatif à un corps aussi mal défini n'aurait présenté aucun caractère de généralité. Toutefois, j'ai cherché à voir si les éléments provenant de la dissolution du verre blanc exerçaient une influence.

A cet effet, j'ai mis dans un flacon en verre blanc ordinaire de l'eau pure ($\gamma = 1,5 \cdot 10^{-6}$). La conductivité de l'eau s'est trouvée augmentée au bout de peu de temps ($\gamma = 2,0 \cdot 10^{-6}$) en même temps que la vitesse de peroxydation diminuait de 6,5 o/o. Un chauffage de l'eau à 80° amenait une dissolution plus sensible du verre ordinaire ($\gamma = 2,25 \cdot 10^{-6}$) ainsi qu'un affaiblissement plus notable de V (10 o/o). Enfin après une longue ébullition ($\gamma = 3,5 \cdot 10^{-6}$), on constatait une diminution de 19 o/o dans la vitesse de réaction. Le verre en se dissolvant en partie amène donc un ralentissement sensible de la peroxydation du liquide; ce phénomène s'explique par l'opacité que les corps dissous communiquent à l'eau. Kreusler a constaté en effet (*Annalen der Physik*, 6, 412, 1901), que l'absorption de l'eau pour la longueur d'onde 1860 est accrue sensiblement lorsque le liquide a été en contact avec du verre ordinaire. L'opacité de l'eau distillée ordinaire est donc due, en partie au moins, aux substances provenant de la désagrégation du verre.

En résumé: *L'eau distillée ordinaire des laboratoires se peroxyde moins que l'eau pure lorsqu'on la soumet à la lumière ultra-violette, l'affaiblissement de la vitesse de réaction paraît due à l'opacité des matières dissoutes, notamment des éléments provenant de la dissolution du verre blanc.*

CINQUIÈME PARTIE

TRANSFORMATIONS ET ÉQUILIBRE CHIMIQUES DE L'EAU

ET DES

SOLUTIONS DE PEROXYDE D'HYDROGÈNE A LA LUMIÈRE

J'ai étudié jusqu'ici séparément les *réactions* de décomposition et de formation du peroxyde d'hydrogène produites par les radiations ultra-violettes. Examinons maintenant les *transformations* déterminées par ces réactions photochimiques sur de l'eau pure ou renfermant déjà du peroxyde d'hydrogène, et l'*équilibre final* du liquide, dans les circonstances suivantes de plus en plus complexes :

1° Le rayonnement de la source ne renferme pas de radiations ultra-violettes extrêmes ($\lambda > 1900$ angströms) ;

2° La lumière incidente renferme, au contraire, des rayons de l'ultra-violet de Schumann.

a) L'action de l'ozone formé en même temps est négligeable ;

b) L'ozone exerce une action sensible sur le peroxyde d'hydrogène.

CHAPITRE PREMIER

LA LUMIÈRE INCIDENTE NE RENFERME PAS DE RADIATIONS ULTRA-VIOLETTES EXTRÊMES ($\lambda > 1900$ ANGSTROMS).

C'est le cas de la plupart des éclairages — lumière du soleil ou de presque toutes les sources artificielles —. Ainsi que je le montrerai bientôt, ce cas est encore réalisé à l'aide d'une lampe en quartz à mercure ayant fonctionné longtemps à haute tension électrique. On pourra utiliser aussi une source quelconque, à condition d'intercaler sur le trajet de la lumière une substance capable d'absorber les rayons générateurs de peroxyde d'hydrogène, par exemple une couche d'épaisseur suffisante d'eau ou d'air.

Dans ces conditions :

1° *L'eau pure restera inaltérée ;*

2° *Le peroxyde d'hydrogène sera décomposé, à moins que la source n'émette même pas de rayons ultra-violets en dessous de 3500 angströms, limite approximative des rayons actifs sur cette substance. La destruction du peroxyde d'hydrogène sera totale, il se fera de l'eau et de l'oxygène.*

LOIS DE LA TRANSFORMATION

On supposera que l'éclairement incident est, pendant toute la durée de la transformation, constant en *intensité* (énergie par seconde et par cm^2) et en *qualité*. J'examinerai successivement les trois cas suivants : l'absorption lumineuse est négligeable, totale ou enfin quelconque.

A. — L'ABSORPTION LUMINEUSE EST NÉGLIGEABLE.

La réaction étant du premier ordre, et, dans les hypothèses faites, l'éclairement des molécules étant *uniforme* et invariable, la constante de vitesse

$$K = \frac{1}{C} \frac{dC}{dt}$$

conservera à tout instant la même valeur, et la loi de décomposition sera donnée par l'équation :

$$C = C_0 e^{-Kt}$$

C concentration, t heures après avoir eu la valeur C_0 .

C'est la même loi de destruction que celle des corps radioactifs. Elle dépend d'un seul paramètre K fonction de l'éclairement, de la température, et de la présence de certaines substances telles que ions H , OH et des impuretés contenues dans l'eau distillée ordinaire, mais indépendant de la concentration C_0 ; cette quantité, qui caractérise l'allure du phénomène dans des conditions déterminées donnerait, la masse de peroxyde d'hydrogène décomposée dans l'unité de temps, si on maintenait la concentration constante par des additions convenables de cette substance.

Durée de demi-décomposition. — Le temps τ au bout duquel la concentration C est devenue la moitié de sa valeur initiale est tel que

$$e^{-K\tau} = \frac{1}{2} \text{ d'où } \tau = \frac{\text{Log } 2}{K}$$

c'est la *durée de demi-décomposition* ⁽¹⁾.

(1) Par analogie avec les décompositions radioactives on pourrait donner à cette quantité le nom de *période*; il serait également impropre puisqu'il ne s'agit pas d'un phénomène périodique.

Ce coefficient, aussi bien que K et même mieux que lui, caractérise la loi de décomposition : il représente une grandeur plus tangible que la constante de vitesse K .

Temps de décomposition pratiquement totale. — Théoriquement la concentration d'une solution de peroxyde d'hydrogène ne devient jamais nulle, mais en fait, si ε désigne la plus petite concentration de cette substance décelable par les moyens dont l'opérateur dispose, une solution renfermant ε de peroxyde d'hydrogène par litre se comporte pour lui exactement comme de l'eau. Au bout du temps T tel que

$$C_0 e^{-KT} = \varepsilon$$

il est en droit de considérer la décomposition comme totale. On tire de là :

$$T = \frac{1}{K} \text{Log} \frac{C_0}{\varepsilon}$$

Ainsi pour un éclairage par les rayons du soleil, à 15°, par une belle journée d'avril, j'ai trouvé $K = 0,17$ (déterminée entre 9 heures du matin et 3 heures du soir). Si donc on expose dans un vase de quartz une solution de peroxyde d'hydrogène renfermant 50 grammes par litre, la limite décelable étant de 0 gr, 00005 par litre, il faudrait :

$$T = \frac{1}{0,17} \text{Log} \frac{50}{0,00005} = 81 \text{ heures}$$

d'insolation au mois d'avril pendant les meilleures heures de la journée pour effectuer totalement la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

La même solution exposée en couche suffisamment mince à 15 centimètres d'une lampe à mercure à haute tension (150 volts 4,5 ampères) usagée ($K = 10$) serait décomposée totalement après une durée de $T' = 1^{\text{h}},44$.

Ces nombres donnent une idée de l'effet de ces deux genres d'éclairage sur le peroxyde d'hydrogène.

Vérifications expérimentales de la loi de décomposition. — Il faut assurer la constance de l'éclairement incident et de la température et rendre l'absorption lumineuse négligeable. Pour réaliser cette dernière condition, comme il n'est pas facile d'étendre la solution en couche ayant moins de 1 à 2 millimètres à cause des effets de capillarité, on doit éclairer la solution avec des rayons aussi peu absorbés que possible. Les rayons solaires dont la longueur d'onde ne descend guère en dessous de 3000 Å. sont très pénétrants, et, à ce point de vue, conviendraient particulièrement ; mais ils ne se prêtent malheureusement pas à des expériences de longue durée à éclairement constant. J'ai utilisé une

lampe en quartz à mercure usagée, agissant sur des solutions renfermant moins de 1 gr par litre et exposées en couche de quelques millimètres (densité 0,5 mgr par cm² au maximum). Dans ces conditions, ainsi qu'on l'a vu en établissant l'ordre de la réaction (page 64) l'absorption des rayons actifs est négligeable.

Les concentrations au bout du temps t d'exposition sont données par le nombre de cm³ de solution centinormale de permanganate versés dans 5 cm³ de solution exposée. La constante K , déterminée à l'aide de la première et de la dernière analyse, sert à calculer à l'aide de la formule $C = C_0 e^{-Kt}$, les valeurs théoriques de la concentration aux divers instants.

Première expérience

Temps en heures	0	0,5	1,51	3,01	4,44
Concentration trouvée.	11,18	10,1	8,1	5,9	4,2
Concentration calculée.	»	10,5	8,0	5,72	»

Dans l'expérience suivante, les concentrations expriment le nombre de cm³ de permanganate N/50 versés dans 10 cm³ de solution.

Deuxième expérience

Temps en heures	0	1,39	2,82	4,07	5,08
Concentration trouvée.	26,95	20,8	15,2	12,5	10,0
Concentration calculée.	»	20,5	15,5	12,15	»

Les différences constatées entre les valeurs trouvées et calculées de la concentration, quoique supérieures aux erreurs de titrage, ne montrent aucune divergence systématique; elles proviennent probablement de petites variations dans l'émission de la source lumineuse.

B. — L'ABSORPTION DES RAYONS ACTIFS EST TOTALE

J'ai montré au début de ce travail qu'alors, si le rapport $\frac{V}{\alpha}$ du pouvoir photochimique à la constante d'absorption est, pour une radiation donnée, indépendant de la concentration, — et ce cas se présente justement pour le peroxyde d'hydrogène (réaction du 1^{er} ordre, loi de Beer applicable), — on peut facilement et *exceptionnellement* calculer la quantité non encore transformée d'une substance qui se modifie à une lumière complexe. Dans ces conditions et dans les limites où elles sont remplies, la concentration varie linéairement en fonction du temps :

$$C = C_0 - V.t. \quad (1)$$

Vérification expérimentale. — Conditions à réaliser : constance de l'éclairement incident et de la température, absorption *totale* des rayons actifs.

Il ne m'a pas été possible d'utiliser une lampe à vapeur de mercure : il aurait fallu exposer des solutions concentrées et en couches épaisses ; 10 milligrammes par cm^2 ne sont pas encore suffisants pour absorber les rayons actifs les plus pénétrants émis par l'arc au mercure, et, dans ces conditions, le peroxyde d'hydrogène détruit (en quantité relativement faible) étant déterminé par différence, les mesures auraient été peu précises. Je me suis servi, comme source lumineuse, d'une étincelle d'aluminium dont les rayons actifs sont très absorbés : ces mêmes rayons engendraient en même temps, il est vrai, grâce au triplet 1860, du peroxyde d'hydrogène ; mais les quantités ainsi formées étaient si minimes, vu la concentration justement très grande de la solution, qu'aucune correction n'était nécessaire (1).

Voici les concentrations obtenues, exprimées en cm^3 de permanganate N/50 versés dans 5 cm^3 de solution après t heures d'exposition :

Temps en heures .	0	0,5	1,03	1,53	2,112	2,612	3,112
Concentr. trouvée.	22,0	20,2	18,0	15,7	12,8	10,3	8,4
Concentr. calculée.	»	19,81	17,50	15,32	12,77	10,58	»

La première et la dernière analyse permettent de calculer les concentrations à l'aide de la formule (1).

L'accord avec l'expérience est satisfaisant.

C. — L'ABSORPTION DES RAYONS ACTIFS EST QUELCONQUE.

1° Avec un *éclairage monochromatique* grâce à la constance du rapport $\frac{p}{a}$, la loi de décomposition *doit* être exprimée par la formule de Gross, Luther et Goldberg :

$$\text{Log} \frac{e^{-\alpha_{Cl}} - 1}{e^{-\alpha_{C_0 l}} - 1} = \beta \varepsilon t.$$

Je n'ai pas vérifié expérimentalement cette conséquence, à cause de la difficulté de produire un éclairage monochromatique convenable : d'ailleurs à cause de ce fait même, l'intérêt de cette loi de décomposition est relativement restreint (2).

(1) Elle eut été au maximum (en supposant l'absorption du triplet 1860 produite seulement par l'eau) de 0,02 par heure pour les concentrations données au tableau suivant.

(2) L'énergique décomposition du peroxyde d'hydrogène par la lumière de l'étincelle d'aluminium, le peu de pénétration des rayons actifs, m'avaient fait penser que peut-être le groupe si intense 1860 exercerait à lui seul presque toute l'action décomposante. Dans ce cas, la formule ci-dessus serait applicable. L'expérience ne confirme pas cette hypothèse.

2° En *lumière* non monochromatique, la loi de transformation est d'une complexité extrême. Je ne reviendrai pas sur les éléments du problème, pas plus que sur l'impossibilité de déterminer, même pour un éclairage donné, *un seul* coefficient permettant de tenir compte de l'absorption des divers rayons (page 21). Toutefois, on pourra remarquer que le cas examiné étant intermédiaire, entre ceux précédemment étudiés (absorption négligeable et absorption totale), la courbe $C_t = f(t)$ sera elle-même intermédiaire comme forme entre la ligne droite et la courbe exponentielle, elle aura de plus en plus l'allure de cette dernière, à mesure que la dilution croîtra.

CHAPITRE II

LA LUMIÈRE INCIDENTE RENFERME DES RADIATIONS

ULTRA-VIOLETTES EXTRÊMES ($\lambda < 1900 \text{ \AA}$)

et l'on se place dans des conditions telles que l'ozone formé
en même temps n'exerce aucune action sensible.

Nous examinerons d'abord ce qui se passe lorsque la décomposition du peroxyde d'hydrogène par l'ozone, résultant de l'action de la lumière incidente sur l'oxygène, est négligeable, condition facile à réaliser comme on le verra par la suite.

Alors deux actions seulement s'exerçant sur la solution tendent à faire varier la concentration de la solution de peroxyde d'hydrogène :

1° Décomposition de l'eau avec formation de peroxyde d'hydrogène et d'hydrogène qui, lorsqu'on opère avec de l'eau aérée, disparaît immédiatement pour donner soit de l'eau, soit une nouvelle quantité de peroxyde d'hydrogène. Quel que soit l'ordre de cette réaction, rendue ainsi incapable de s'effectuer en sens inverse, sa vitesse, pour une dilution donnée, sera elle-même constante ;

2° Décomposition du peroxyde d'hydrogène avec formation d'eau et d'oxygène.

Ces deux réactions vont s'effectuer indépendamment l'une de l'autre.

LOIS DE LA TRANSFORMATION

Nous allons établir la loi de la transformation lorsque pendant toute la durée de l'expérience la vitesse de formation V et le coefficient de la vitesse de décomposition K restent constants.

A) Conditions à réaliser pour assurer, durant toute la transformation, la constance de la vitesse de formation du peroxyde d'hydrogène.

a) Constance de la *masse* et de la *dilution* ⁽¹⁾ de l'eau. — Ces circonstances se présenteront quand on exposera de l'eau ou des solutions étendues de peroxyde d'hydrogène : les quantités formées ou détruites de l'une et l'autre substance étant toujours faibles, la masse de l'eau en expérience, et sa dilution resteront sensiblement constantes.

b) Concentration en oxygène dissous supérieure à la teneur *critique* : il faut donc que la pression de l'oxygène gazeux en équilibre avec la solution soit supérieure à deux centimètres de mercure environ. Cette condition sera très facile à remplir, il suffit d'exposer le liquide à l'air en couche mince. Par exemple, si l'on soumet à la lumière d'une lampe à mercure à bas régime (à 1 décimètre de celle-ci) une couche d'eau aérée de 4 mm soustraite au contact de l'air, il faudrait environ dix heures pour que la teneur en oxygène dissous soit réduite à sa valeur critique : on conçoit donc qu'au contact même de l'air le manque d'oxygène ne puisse se manifester.

c) Constance de la *température*.

d) Constance de l'éclairement incident, en *intensité* et *qualité*, c'est-à-dire invariabilité de *chacun* des éclairagements fournis par les radiations incidentes.

e) Absorption *toujours la même*, par exemple négligeable, des *rayons générateurs* de peroxyde d'hydrogène. C'est le cas de l'eau ou des solutions très étendues (millinormales au plus) de peroxyde d'hydrogène en couche de quelques millimètres, l'éclairage étant produit par une lampe à mercure ou une étincelle d'aluminium.

B) Conditions à réaliser pour assurer pendant toute la transformation l'invariabilité de la constante de vitesse *K*, de la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène.

Ces conditions seront remplies *à fortiori*, si celles exprimées dans les paragraphes précédents *c*, *d* et *e* sont réalisées.

Supposons donc que pendant toute la transformation, la vitesse de formation *V* et la constante de vitesse *K* de décomposition restent invariables.

A un instant quelconque la quantité de peroxyde d'hydrogène formé par seconde est

$$\frac{dQ}{dt} = V$$

(1) Il s'agit de la dilution de l'eau par le peroxyde d'hydrogène.

La vitesse de décomposition est d'autre part $-K C$, C étant la concentration.

On aura donc

$$\frac{dC}{dt} = V - KC$$

d'où, en intégrant,

$$-\frac{1}{K} \text{Log}(V - KC) = t + \text{constante}.$$

D'autre part, pour $t = 0$ $C = C_0$, donc

$$\text{constante} = \frac{1}{K} \text{Log}(V - KC_0).$$

Finalement la concentration C sera donnée au bout du temps t d'exposition par l'expression :

$$C = \frac{V}{K} - \left(\frac{V}{K} - C_0 \right) e^{-Kt}$$

Concentration limite. — Si l'exposition à la lumière est de plus en plus prolongée, la concentration tend vers une valeur bien déterminée.

$$\gamma = \frac{V}{K}$$

C'est la *concentration limite*. Elle est indépendante de la concentration initiale ; elle est la même que l'on parte d'eau pure ou d'une solution concentrée de peroxyde d'hydrogène.

Si la solution exposée est d'un titre supérieur à la concentration limite, elle va en s'affaiblissant pour tendre vers la concentration γ .

Si la solution a justement pour concentration $\gamma = \frac{V}{K}$ la quantité de peroxyde d'hydrogène demeure *constante* ; elle est en *équilibre* à la lumière.

Enfin si la solution renferme moins de γ grammes de peroxyde d'hydrogène par litre, elle s'enrichit jusqu'à la concentration limite. En particulier, si on part d'eau pure $C_0 = 0$, la concentration sera donnée à chaque instant par la formule :

$$C = \gamma (1 - e^{-Kt})$$

Durée de demi-transformation. — La transformation subie par une solution de peroxyde d'hydrogène l'amène d'une certaine concentration C_0 à une concentration finale γ pour laquelle la solution est en équilibre ; la durée de cette transformation est illimitée, mais elle peut s'effectuer avec une vitesse plus ou moins grande et il est intéressant de connaître le temps au bout duquel une fraction connue du travail réalisable par la lumière a été effectué, par exemple la moitié. La concentration aura alors pour valeur

$$C = \frac{C_0 + \gamma}{2}$$

et on aura :

$$\frac{C_0 + \gamma}{2} = \gamma - (\gamma - C_0) e^{-K\tau}$$

τ étant la *durée de demi-transformation*. On tire de là :

$$\tau = \frac{\text{Log } 2}{K}$$

Ce sera le temps au bout duquel de l'eau exposée à la lumière renferme la moitié de la quantité maxima de peroxyde d'hydrogène qu'elle puisse contenir, ou durée de *demi-peroxydation* : ce temps dépend uniquement de la constante de vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène et nullement de la vitesse de formation. La peroxydation de l'eau s'accomplit donc d'autant plus vite que l'action destructrice de la lumière est plus grande.

Durée de la transformation pratiquement totale. — Si la concentration limite met un temps théoriquement infini à s'établir, on peut considérer néanmoins l'équilibre atteint lorsque la teneur de la solution est

$$C = \gamma \pm \pi \gamma$$

π étant l'erreur relative (par exemple 1 o/o) dont est susceptible la mesure de la concentration γ . Le temps T , au bout duquel on peut considérer l'équilibre établi est donné par

$$\gamma \pm \pi \gamma = \gamma - (\gamma - C_0) e^{-KT}$$

d'où

$$T = \frac{1}{K} \text{Log } \frac{1}{\pm \pi} \left(1 - \frac{C_0}{\gamma} \right)$$

C'est la *durée de la transformation pratiquement totale*.

Comme τ , T est indépendant de V et est d'autant plus grand que la vitesse de décomposition est plus petite. Il dépend encore de π et du rapport de la concentration initiale à la concentration finale ; mais il est le même que l'on parte d'eau pure ($C_0 = 0$) ou d'une concentration égale à 2γ .

VÉRIFICATIONS EXPÉRIMENTALES.

Exposons de l'eau pure ou une solution très étendue (au plus millinormale) de peroxyde d'hydrogène en couche mince à l'air, à la lumière d'une lampe de quartz à vapeur de mercure. Les conditions a , b , c , d , et e seront remplies. Si d'autre part, la source n'est pas placée à une distance trop faible (moins de 1 décim. pour une lampe à bas régime électrique, moins de 5 cm pour une

lampe poussée), l'ozone ne peut exercer, comme nous le verrons plus loin, d'action perturbatrice sensible. On constate par les expériences suivantes, réalisées dans ces conditions, que les transformations s'effectuent en accord avec la théorie précédente.

Détermination préalable de V et de K. — Pour vérifier les formules précédemment établies, il faut déterminer V et K. Aucune difficulté ne se présente pour la vitesse de peroxydation V : il suffit d'exposer de l'eau pure pendant *peu de temps* et en couche d'épaisseur égale à celle que l'on devra utiliser dans la suite, afin d'éliminer l'influence de l'absorption des rayons générateurs. Pour la constante de vitesse de décomposition K, le problème ne se présente pas aussi simplement : il faudrait pouvoir exposer, tout en maintenant l'absorption lumineuse négligeable, une solution de peroxyde d'hydrogène suffisamment concentrée, pour que l'action peroxydante de la lumière sur l'eau soit négligeable.

Dans l'impossibilité pratique de séparer ces deux phénomènes, on fera usage de la formule

$$C = \left(C_0 - \frac{V}{K} \right) e^{-Kt} + \frac{V}{K}$$

appliquée à la transformation de C_0 à C d'une solution aussi *concentrée que possible*, afin de faciliter le calcul de K ($\frac{V}{K}$ étant très petit devant C_0 et C) et éviter, en quelque sorte, de faire une pétition de principe en utilisant largement la formule qui doit être contrôlée, pour établir sa vérification propre.

L'exemple suivant précisera ces considérations. Soit à déterminer la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène dans une solution soumise à la lumière d'une lampe à mercure placée à 13 cm. La vitesse de formation, déterminée à part, a été trouvée égale à 1,241 mgr par litre et par heure. D'autre part, une solution de concentration $C_0 = 3298$ mgr par litre, passe, après 3^h, 25 d'exposition, à la valeur

$$C = 2336 \text{ mgr par litre.}$$

L'expression : $K_1 = \frac{1}{3,25} \text{Log} \frac{3298}{2336} = 0,1065$ par heure ne donne pas la valeur exacte de la constante de vitesse K puisqu'il y a eu formation de peroxyde d'hydrogène, mais une valeur très approchée. Utilisons alors la formule écrite plus haut, pour *corriger* la valeur apparente de la vitesse de décomposition. Remplaçons V par 1.241 et K par sa valeur approchée K_1 dans les termes $\left(\frac{V}{K} \right)$, d'ailleurs petits, nous tirerons

$$K_2 = \frac{1}{3,25} \text{Log} \frac{3298 - \frac{1.241}{0,1065}}{2336 - \frac{1.241}{0,1065}} = 0,107 \text{ par heure}$$

quantité encore plus voisine de K. On pourrait ainsi calculer, par approximations successives des valeurs de plus en plus exactes. Au degré de précision des mesures l'expression K_2 sera suffisante. On se rend compte par cet exemple qu'en opérant la détermination de K avec des solutions assez concentrées, l'usage, à titre seulement correctif, de la formule à vérifier, ne constitue pas un cercle vicieux.

1° *Peroxydation de l'eau.* — Voici un exemple relatif à un éclairage par une lampe à mercure à régime moyen (50 volts aux bornes, brûleur type 220°). De l'eau pure est exposée à une distance de 15 cm en couche de 4 mm.

On détermine d'abord les valeurs des vitesses :

Vitesse de formation initiale $V = 1,4$ (cm^3 de $\text{H}^2 \text{O}^2$ millinormal formés par heure dans 45 cm^3 d'eau).

Constante de vitesse de décomposition $K = 0,136$ (par heure).

L'expérience d'une part et la formule $C = \frac{V}{K} (1 - e^{-Kt})$ fournissent les nombres suivants (volume en cm^3 de $\text{Mn O}^4 \text{K}$ millinormal versés dans 45 cm^3 d'eau irradiée) :

Durée d'exposition en heures	3,75	6,33	14,25	18,17
Concentrations trouvées	4,35	5,6	9,0	9,4
Concentrations calculées	4,12	5,98	8,85	9,42

2° *Décomposition d'une solution de peroxyde d'hydrogène.* — Si l'on expose, au contraire, du peroxyde d'hydrogène en solution suffisamment concentrée, il se décompose, en suivant la loi établie :

$$C = \left(C_0 - \frac{V}{K} \right) e^{-Kt} + \frac{V}{K}$$

Dans un cas j'avais par exemple :

$$V = 0,775 \text{ mgr de } \text{H}^2 \text{O}^2 \text{ par litre et par heure}$$

$$K = 0,106 \text{ par heure.}$$

La formule ci-dessus devient :

$$C = (C_0 - 7,03) e^{-0,106 t} + 7,3$$

Dans ces conditions, une solution renfermant 18,2 mgr par litre, exposée en couche de même épaisseur que l'eau dans la mesure de V, devait être réduite au bout de 2^h 33 à une concentration de

$$C = (18,2 - 7,3) e^{-0,106 \times 2,33} + 7,3 = 15,8$$

au lieu de 15,5 trouvée expérimentalement.

Placée dans les mêmes conditions, une solution renfermant 9,1 mgr au bout de 2,17 heures renfermait 8,5 mgr tandis, que le calcul donne

$$C = (9,1 - 7,3) e^{-0,106 \times 2,17} + 7,3 = 8,73.$$

Les différences constatées entre les nombres trouvés et calculés sont de 2 à 3 %, c'est-à-dire de l'ordre des erreurs de dosage.

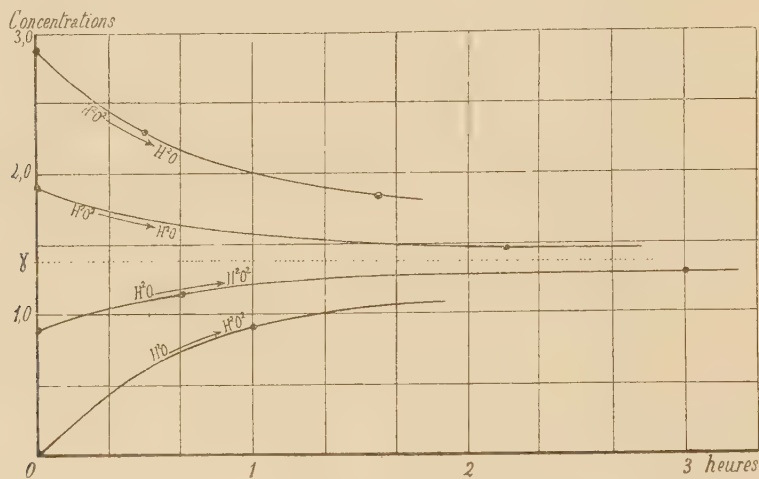


FIG. 19.— Transformations des solutions de H_2O_2 soumises à la lumière d'un arc à mercure (tension 105 volts, distance 6 cm).

3° *Etat d'équilibre.* — a) Montrons d'abord que l'eau et les solutions de peroxyde d'hydrogène tendent vers une même concentration limite.

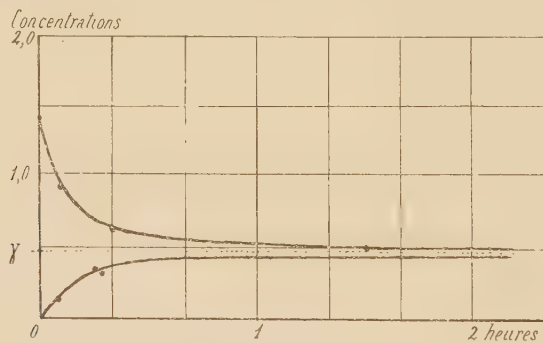


FIG. 20. — Transformations des solutions de H_2O_2 soumises à la lumière d'un arc à mercure (tension 160 volts, distance 6 cm).

A cet effet, faisons usage d'une lampe à mercure à haut régime (K élevé), pour que les diverses transformations soient vite effectuées. Nous obtiendrons les résultats représentés par les courbes des figures 19 et 20 qui donnent la

concentration C en fonction du temps pour différentes teneurs initiales (1). On voit clairement que ces courbes admettent une asymptote horizontale commune.

b) La concentration limite est donnée par le rapport $\frac{V}{K}$. — Il faut mesurer séparément les deux termes de ce rapport et le comparer avec la concentration limite déterminée expérimentalement. On ne peut faire usage d'une lampe à mercure à haute tension, parce que la détermination *précise* de la vitesse initiale V serait impossible étant donné la valeur énorme de la vitesse de décomposition. Malgré la lenteur des transformations, on doit faire usage, pour cette vérification, de lampes peu poussées. J'ai obtenu ainsi, les nombres suivants (la source et sa distance varient d'une expérience à l'autre) :

N° de l'essai	1	2	3	4
—	—	—	—	—
Vitesse initiale de formation V (mgr par litre et par heure)	2,65	0,775	0,49	0,45
Constante de vitesse de décomposition K (par heure)	0,52	0,106	0,140	0,12
Concentration limite trouvée mgr par litre.	5,25	7,1	3,6	3,9
Concentration limite calculée $\gamma = \frac{V}{K}$				
mgr par litre.	5,1	7,3	3,5	3,75

La concordance est très satisfaisante.

ÉTUDE PARTICULIÈRE DE L'ÉQUILIBRE D'UNE SOLUTION DE PEROXYDE D'HYDROGÈNE A LA LUMIÈRE EN L'ABSENCE D'OZONE. INFLUENCE DE DIVERS FACTEURS

NATURE DE L'ÉQUILIBRE

Les équilibres chimiques ou photochimiques ordinaires résultent de l'existence de deux réactions inverses qui s'effectuent simultanément et avec la même vitesse : par exemple éthérification et saponification dans un mélange en équilibre acide + alcool + éther + eau ; formation et destruction d'ozone dans un système $O^2 + O^3$ qui, exposé à la lumière ultra-violette, ne subit aucune transformation.

(1) Ces courbes montrent aussi combien varie avec le régime d'une lampe à mercure la concentration limite ; nous aurons à revenir sur ce sujet (VI^e partie).

L'équilibre que nous allons étudier résulte de phénomènes beaucoup plus complexes :

1° Décomposition pratiquement irréversible de l'eau avec formation d'hydrogène et de peroxyde d'hydrogène ;

2° Décomposition du peroxyde d'hydrogène avec formation d'oxygène et d'eau, *réaction qui n'est pas inverse de la précédente* ;

3° Combustion de l'hydrogène mis en liberté au cours de la réaction n° 1 par l'oxygène dissous dans la solution.

Dans le vide cette dernière réaction ne s'effectue pas ou très incomplètement à cause de la faible concentration des gaz dissous, et ainsi qu'on l'a vu, *il n'y a pas d'équilibre* : la solution de peroxyde d'hydrogène tend bien vers une concentration déterminée, mais elle dégage du gaz tonnant jusqu'à son entière décomposition ⁽¹⁾. Ainsi, c'est grâce à la réaction n° 3, complétant les deux premières, *qu'une solution de peroxyde d'hydrogène peut être en équilibre à la lumière*.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR L'ÉQUILIBRE

Appelons α et α' les coefficients de température des deux réactions de formation et de décomposition du peroxyde d'hydrogène, la concentration d'équilibre sera donnée à une température t par la relation :

$$\gamma_t = \frac{V_t}{K_t} = \frac{V_0 \cdot \alpha^{\frac{t-t_0}{10}}}{K_0 \cdot \alpha'^{\frac{t-t_0}{10}}} = \frac{V_0}{K} \left(\frac{\alpha}{\alpha'} \right)^{\frac{t-t_0}{10}}$$

Donc : 1° La concentration variera aussi avec la température suivant une loi exponentielle :

$$\gamma_t = \gamma_0 \alpha''^{\frac{t-t_0}{10}}$$

2° Le coefficient de température α'' est le rapport de ceux relatifs aux deux réactions fondamentales,

$$\alpha'' = \frac{\alpha}{\alpha'}.$$

Ce coefficient sera d'ailleurs très voisin de l'unité, pour un éclairage par une lampe à vapeur de mercure à basse tension :

(1) D'ailleurs les phénomènes exercés sont encore plus complexes, car alors comme on l'a montré, la réaction n° 1 s'effectue aussi en sens inverse (diminution du débit d'hydrogène avec la durée d'exposition) :

$$a'' = \frac{1,237}{1,15} = 0,989,$$

et on peut presque dire dans les limites entre lesquelles a et a' ont été déterminées ($15^\circ \pm 10^\circ$) que l'équilibre *est indépendant de la température*.

INFLUENCE DES IONS H, OH ET DES IMPURETÉS DE L'EAU DISTILLÉE

On a vu l'influence de ces facteurs sur la vitesse de formation, et de destruction photochimiques du peroxyde d'hydrogène. Il sera facile d'en déduire leur action sur la concentration d'équilibre.

1° La présence d'ions H en solution très diluée sera sans effet : en effet, un acide transparent tel que l'acide sulfurique, en solution au plus millinormale agit à peine sur les deux vitesses — d'ailleurs pour les diminuer toutes deux — lorsqu'on opère en *solution pure*. L'équilibre ne sera donc pas modifié par la présence d'une très petite quantité d'acide ;

2° Au contraire, on a vu que les ions OH (potasse, soude), exercent une action très grande sur la formation et la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Par exemple, en solution centinormale de potasse V et K sont respectivement égaux à 0,14 et 3, les valeurs relatives aux solutions neutres étant représentées par 1 : la concentration d'équilibre sera les $\frac{0,14}{3}$ soit à peine les 5 o/o de la teneur limite normale ;

3° Avec de l'eau distillée ordinaire, les concentrations d'équilibre seront généralement très faibles. Pour les divers échantillons que j'ai étudiés V n'avait guère que la moitié de la valeur relative à l'eau pure, tandis que la constante K était triplée ; la concentration limite était donc réduite avec ces liquides aux 15 o/o environ de sa véritable valeur. Voilà *une* des raisons qui ont fait passer inaperçue de beaucoup d'auteurs la peroxydation de l'eau par la lumière. D'autre part, si on acidule légèrement une eau distillée *impure*, on a vu que si V n'était pas modifiée, la constante K diminuait beaucoup, généralement de plus de moitié ; donc la concentration limite sera de ce fait à peu près doublée, et d'insensible qu'elle pouvait être, la formation de peroxyde d'hydrogène sera mise plus facilement en évidence, par l'addition d'une trace d'acide. Ainsi s'expliquent les expériences de MM. Berthelot et Gaudechon qui, n'ayant pu déceler la formation de peroxyde d'hydrogène dans l'eau neutre ou alcaline, ont constaté par contre la peroxydation de l'eau acidulée, résultats qui leur avaient fait attribuer la formation de peroxyde d'hydrogène à l'action de matières étrangères plutôt qu'à une décomposition propre de l'eau ⁽¹⁾.

(1) *Revue Générale des Sciences*, 30 avril 1911.

INFLUENCE DE L'ÉCLAIREMENT SUR L'ÉQUILIBRE

A) *Le liquide est exposé en couche infiniment mince.*

Dans cette hypothèse l'éclairement de toutes les molécules exposées est le même, égal à l'éclairement incident.

a) Variation de l'équilibre avec l'*intensité* de la lumière incidente.

Considérons d'abord des variations de l'éclairement fourni par la source lumineuse, portant uniquement sur son intensité (nombre de watts par cm^2) et non sur sa qualité ; en d'autres termes, supposons que les intensités respectives des différentes radiations composant le rayonnement incident conservent entre elles un rapport constant.

On réalisera de pareilles variations de la lumière incidente en déplaçant la source, dans une atmosphère transparente. On pourra considérer très approximativement comme telle notre atmosphère, dans le cas où la source est une étincelle d'aluminium (20 cm d'air absorbent à peine 9 o/o du groupe 1860) et même d'une lampe à basse tension à mercure (qui renferme la raie 1849), lorsque la distance de la source à la solution varie dans de faibles limites.

Plus correctement, on fera varier encore l'éclairement sans modifier l'intensité relative de chaque radiation, en intercalant une toile métallique.

Dans ces conditions, les deux vitesses de formation et de décomposition du peroxyde d'hydrogène seront modifiées toutes deux dans le même rapport, et la concentration d'équilibre,

$$\gamma = \frac{V}{K} \quad \text{restera la même,}$$

seul le temps que mettra une solution pour atteindre pratiquement sa teneur limite variera, comme $\frac{1}{K}$ en raison inverse de l'éclairement incident.

b) Variation de l'équilibre avec la *qualité* de la lumière incidente.

1° Cas d'un éclairage monochromatique.

A une température donnée la concentration limite dépendra seulement de la radiation incidente ; elle varie en sens inverse de sa longueur d'onde et deviendra sensiblement nulle pour $\lambda > 1900$. Il serait intéressant de connaître la loi de variation.

Le cas d'un éclairement monochromatique n'est pas loin d'être réalisé avec un éclairage par une étincelle d'aluminium : dans la lumière émise, le triplet 1860, qui est seul capable d'engendrer du peroxyde d'hydrogène, réalise aussi, grâce à son intensité, la majeure part de l'action décomposante sur cette substance. Or, avec une étincelle d'aluminium on a par exemple :

$$V = 41 \text{ mgr par litre et par heure}$$

$$K = 2.9 \text{ par heure}$$

d'où
$$\gamma = \frac{41}{2.9} = 14.2 \text{ mgr par litre.}$$

cette valeur constitue une *limite inférieure* de la concentration d'équilibre correspondant à la seule radiation 1860 puisqu'il existe d'autres rayons dont l'action décomposante est sensible. Comme la constante de vitesse relative aux seuls rayons générateurs, (absorbés par un écran d'eau) est *à peu près* la moitié de la constante totale, on peut en conclure que la *concentration* limite est, dans le cas d'un éclairage *par la radiation 1860, de 25 mgr par litre environ.*

D'autre part le rayonnement d'une lampe à mercure à basse tension renferme bien une radiation génératrice de longueur d'onde différente, 1849, mais il est difficile de donner une valeur approchée de la concentration limite relative à cette seule radiation. En effet son action décomposante est tout à fait négligeable vis-à-vis des fortes raies de la région moyenne du spectre du mercure et devant la quasi impossibilité d'isoler la raie 1849, il serait illusoire de déterminer dans la constante de vitesse totale K la part qui revient à la radiation génératrice. Toutefois, on peut être certain que la vitesse de décomposition due à cette radiation est *au plus* le 1/10 de l'action totale ; et comme, d'autre part, avec une lampe à mercure à bas régime, on a, par exemple, pour une certaine distance,

$$V = 15 \text{ mgr par litre et par heure} \quad K = 0,1 \text{ par heure.}$$

on peut déduire comme limite inférieure de la concentration d'équilibre

$$\frac{1,5}{0,01} = 150 \text{ mgr par litre.}$$

Ainsi en passant de 1860 à la radiation 1849, pourtant bien voisine, la concentration maxima a passé de 25 mgr à plus de 150 mgr par litre, elle a au moins sextuplé ! Nous pouvons donc conclure :

L'équilibre d'une solution aérée de peroxyde d'hydrogène exposée à une radiation monochromatique est déplacé rapidement dans le sens $H^2O \rightarrow H^2O^2$ lorsque la longueur d'onde diminue.

2° Cas d'un éclairage complexe.

Toute diminution de l'intensité des rayons qui ne sont que destructeurs, relativement à l'intensité des radiations génératrices, déplacera l'équilibre dans le sens eau $\rightarrow$ peroxyde d'hydrogène. Au contraire, et c'est malheureusement la seule modification facile à réaliser, un affaiblissement des rayons générateurs diminuera la concentration limite de la solution de peroxyde d'hydrogène ; ainsi avec un éclairage par une lampe à mercure à basse tension,

l'interposition d'une couche d'eau de 1 cm réduit la concentration limite à près des 8/10 de sa valeur.

B. — *Le liquide est exposé en couche d'épaisseur sensible.*

Alors l'éclairement des molécules n'est pas uniforme : maximum à la surface éclairée du liquide, il diminue à mesure que l'on s'en éloigne, du fait de l'absorption lumineuse inévitable.

Comment varie avec la profondeur la concentration d'une solution en équilibre sous l'action de la lumière ? Négligeons d'abord l'effet de la diffusion entre les différentes couches du liquide.

a) Supposons d'abord la lumière incidente monochromatique.

Remarquons que la longueur d'onde de la radiation incidente, d'après l'hypothèse faite, devra être inférieure à 1900 angströms. Dans ces conditions, les deux termes V et K de la fraction γ sont, en un point quelconque du liquide exposé, proportionnels à l'éclairement reçu et la valeur de la fraction γ elle-même n'en dépend pas. Donc, quelles que soient les modifications que l'on fasse subir à la lumière incidente (éloignement de la source, interposition d'un écran de nature quelconque), la concentration limite n'en sera affectée en aucune façon, l'équilibre du liquide sera le même en tous ses points, la solution sera homogène. Les variations d'éclairement ne modifieront que le temps mis par l'équilibre pour s'établir : ainsi de l'eau pure exposée à une radiation λ s'enrichira graduellement en peroxyde d'hydrogène à partir de sa surface pour avoir, au bout d'un temps suffisant, une concentration limite uniforme.

La diffusion ne déterminera donc aucune modification à l'état d'équilibre ; de même, au début de l'expérience, alors que le liquide est encore homogène, aucune action de ce genre ne peut s'exercer. Il ne se produira de diffusion qu'au cours même de la transformation alors que la richesse du liquide en peroxyde d'hydrogène varie notablement d'un point à un autre. L'effet de la diffusion, d'autant plus sensible que le phénomène photochimique sera plus lent ou l'éclairement moindre, sera encore d'atténuer cette variation passagère dans la composition du liquide.

b) La lumière incidente est complexe.

Les premières couches de liquide jouent alors le rôle d'écran absorbant sélectif ; la *nature* de l'éclairement se modifie en même temps que son intensité (watts par cm^2) à mesure que la lumière pénètre dans la solution. Dans le cas le plus général le problème est d'une extrême complexité : il faudrait connaître non seulement les radiations incidentes, mais leurs intensités respectives et leurs coefficients d'absorption pour les solutions de peroxyde d'hydrogène ; la question est pratiquement insoluble, si le nombre des radiations génératrices

et de celles purement destructrices est considérable. *Exceptionnellement*, on pourra facilement prévoir ce qui va se passer lorsque l'éclairage de la solution est produit par une lampe à vapeur de mercure à basse tension électrique, grâce aux propriétés toutes particulières suivantes :

1° La décomposition du peroxyde d'hydrogène est produite presque uniquement par les radiations extrêmement intenses du spectre moyen du mercure 3000 — 2500 pour lesquelles l'eau et les solutions étendues de peroxyde d'hydrogène peuvent être considérées comme tout à fait transparentes, en sorte que le coefficient de vitesse K a, en tous les points de la solution, la même valeur.

2° Il n'y a qu'une seule radiation génératrice, 1849, pour laquelle les solutions très étendues (au plus millinormales) de peroxyde d'hydrogène ont le même coefficient d'absorption $\alpha = 1,36$ que l'eau (voir page 59).

Dans ces conditions, la vitesse de formation sera, à la distance x de la surface

$$V_x = V_0 \cdot e^{-\alpha x}$$

V_0 étant la vitesse de réaction déterminée avec le même éclairage, en couche infiniment mince. La concentration d'équilibre à cette distance sera

$$\gamma_x = \frac{V_0}{K} e^{-\alpha x}$$

elle n'est plus la même en tous les points de la solution, mais à l'inverse de ce qui se passait en lumière monochromatique, *l'équilibre s'établira partout en même temps*. A l'équilibre, le liquide relativement riche en peroxyde d'hydrogène à la surface supérieure (concentration maxima $\frac{V_0}{K}$) ira en s'affaiblissant graduellement; bien entendu la diffusion, agissant en sens inverse, tendra à rétablir l'homogénéité de la solution d'autant mieux que la transformation sera plus lente ⁽¹⁾.

Concentration moyenne. — Dans l'hypothèse où la source lumineuse est un arc à mercure à basse tension, on peut calculer la valeur moyenne C_m de la concentration pour une épaisseur l de liquide. On a alors :

$$C_m = \frac{1}{l} \int_0^l \gamma_x dx = \frac{V_0}{K} \frac{1 - e^{-\alpha l}}{\alpha l}$$

Cette formule peut être facilement contrôlée par l'expérience.

(1) Il n'y a pas lieu de considérer des mouvements de convection, lorsque la source est placée au-dessus du liquide.

On a trouvé, dans certaines conditions, avec $l = 0,4$ cm une normalité limite de :

$$C_m = 0,000207 ,$$

tandis qu'avec une épaisseur double, dans les mêmes conditions, la teneur d'équilibre était :

$$C'_m = 0,000168 .$$

La formule ci-dessus assignerait dans ce cas une concentration

$$C''_m = 0,000207 \frac{1 - e^{-1,36 \times 08}}{1 - e^{-1,36 \times 04}} \cdot \frac{0,8}{6,4} = 0,000164 .$$

Dans cette expérience, la durée de demi-transformation était de 6 heures ; il faut remarquer d'ailleurs que la diffusion ne modifie nullement la concentration moyenne.

Quantité de peroxyde d'hydrogène par unité de surface. — La quantité de peroxyde d'hydrogène par unité de surface ou la « densité » est, à l'équilibre

$$d_l = C_m \cdot l = \frac{V_0}{K} \cdot \frac{1 - e^{-al}}{a}$$

Cette densité tend vers une limite, lorsque l'épaisseur de la couche exposée croît indéfiniment :

$$d_{\infty} = \frac{V_0}{K} \cdot \frac{1}{a}$$

On peut remarquer qu'alors la moitié du peroxyde d'hydrogène est contenue dans les cinq premiers millimètres exposés. En effet :

$$\frac{d_{0,5}}{d_{\infty}} = \frac{1 - e^{-0,5a}}{1} = 0,51.$$

On gagne donc peu à peroxyder l'eau en couche épaisse ; à partir de quelques millimètres, on augmente la dilution sans augmenter beaucoup la quantité de peroxyde formé ; dans mes expériences, j'ai utilisé presque toujours des couches de quatre millimètres d'épaisseur et exposées sur une grande surface (plus de 1 décimètre carré).

Les calculs précédents relatifs à l'éclairage par une lampe en quartz à vapeur de mercure alimentée sous une basse tension électrique, ne sont pas applicables dans le cas où l'arc est au régime poussé ; les rayons générateurs ont alors des longueurs d'onde différentes à cause du renversement de la raie 1849 ; toutefois, la conclusion relative à la nécessité d'exposer le liquide en couche mince pour obtenir une concentration d'équilibre élevée, demeure

valable ; elle le serait particulièrement, si les rayons générateurs étaient encore moins pénétrants que ceux d'un arc à mercure, comme les rayons émis par un tube à hydrogène à fenêtre de fluorine.

En résumé : dans le cas où la lumière incidente est complexe, les solutions de peroxyde d'hydrogène en équilibre à la lumière ultra-violette ne sont pas homogènes ; cette substance se forme et demeure seulement au voisinage de la surface irradiée.

CHAPITRE III

LA LUMIÈRE INCIDENTE RENFERME DES RADIATIONS ULTRA-VIOLETTES EXTRÊMES ($\lambda < 1900 \text{ \AA}$)

et l'ozone formé en même temps exerce une action sensible.

On vient de voir que les transformations réalisées par irradiation d'une solution de peroxyde d'hydrogène ou d'eau pure, au moyen d'une lampe à vapeur de mercure placée à une certaine distance, suivaient, d'une manière très satisfaisante, les lois établies dans l'hypothèse où s'effectuent seulement les réactions suivantes : décomposition photochimique de l'eau et du peroxyde d'hydrogène, union de l'hydrogène et de l'oxygène libérés dans ces deux décompositions.

Je vais montrer maintenant qu'en opérant dans des conditions expérimentales convenables, on peut mettre en évidence une influence étrangère à la simple action de la lumière sur l'eau et le peroxyde d'hydrogène. Je montrerai ensuite que les anomalies constatées résultent de la réaction exercée sur le peroxyde d'hydrogène par l'ozone qui s'est produit en même temps.

A. — **Faits expérimentaux.**

En soumettant de l'eau à de forts éclaircissements (faible distance de la source) produits de préférence avec une étincelle d'aluminium plutôt qu'avec une lampe à mercure, ou, si l'on fait usage de cette lampe, en l'alimentant, alors sous une basse tension électrique, on constate que la loi de variation de la concentration C avec le temps n'est pas celle établie précédemment dans l'hypothèse où deux seules actions photochimiques interviennent : production

de peroxyde d'hydrogène par décomposition de l'eau, destruction de cette substance avec formation d'eau et d'oxygène.

Par exemple, dans le cas d'un éclairage par une lampe à mercure à basse tension et à *faible distance* (6 cm) de la solution, la concentration est donnée (figure 21) en fonction du temps par la courbe $A = f(t)$ en trait épais, tandis que la courbe en trait fin d'équation

$$A' = \frac{V}{K} (1 - e^{-Kt})$$

($V = 2,0$ vitesse *initiale* de génération d' $H^2 O^2$, $K = 0,2$ constante de vitesse de décomposition) devrait représenter le phénomène si aucune anomalie ne se manifestait. Par opposition à la *courbe expérimentale* $A = f(t)$, j'appellerai la courbe $A' = f'(t)$ la *courbe théorique*. Dans la figure 21 et dans les suivantes, les ordonnées représentent le volume en cm^3 , déterminé à 0,05 près, de permanganate millinormal versé à la fin de chaque expérience.

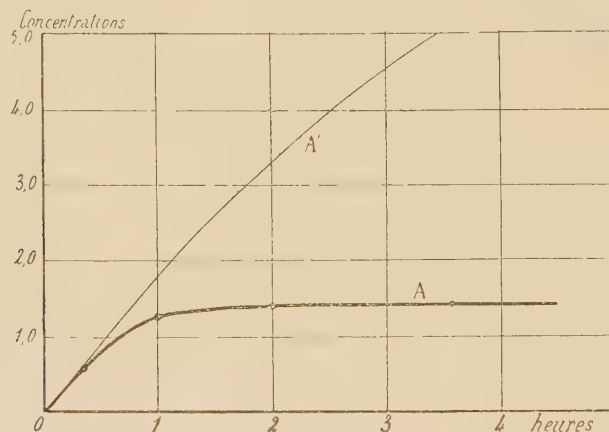


FIG. 21. — Peroxydation anormale de l'eau exposée à la lumière d'une lampe à mercure à bas régime (distance 6 cm).

L'écart entre ces deux courbes est aussi manifeste dans le cas où la source lumineuse est une étincelle d'aluminium (avec une bouteille de Leyde en dérivation) alimentée par une bobine d'induction, éclatant au sein du liquide dans un moufle de quartz (disposition de la figure 13) : les courbes sont données par la figure 22. La divergence est encore plus marquée avec une forte étincelle (transformateur à résonance — 7 bouteilles de Leyde) entre électrodes de ce même métal éclatant à 45 mm du liquide ⁽¹⁾ (figure 23,

(1) Dans toutes les expériences où l'étincelle éclatait au-dessus du liquide, une lame de quartz arrêtait les projections de particules d'oxyde détachées des électrodes.

courbes A et A') et surtout si le courant est intense — 8^a au primaire au lieu de 5 — (même figure courbes B et B'). Dans ce cas on constate un fait extrêmement remarquable : la concentration passe par un maximum avant de tendre

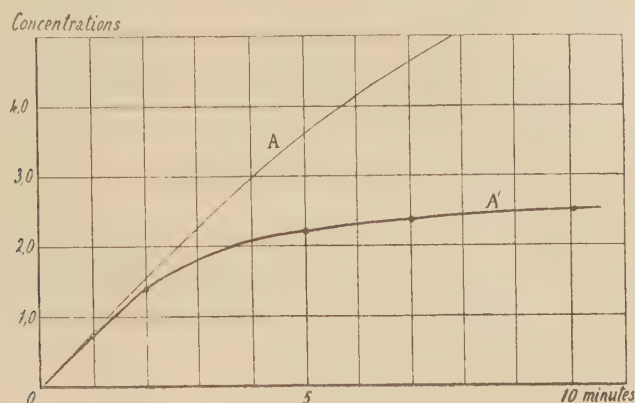


FIG. 22. — Peroxydation anormale de l'eau exposée à la lumière d'une étincelle d'aluminium alimentée par une bobine d'alimentation.

vers une valeur limite. La courbe de la figure 24 obtenue dans les mêmes conditions que la précédente, mais avec une plus longue durée d'exposition, montre que cette valeur limite est très faible, mais différente de zéro. Comme dans le cas d'un éclairage par l'arc au mercure, l'anomalie est moins

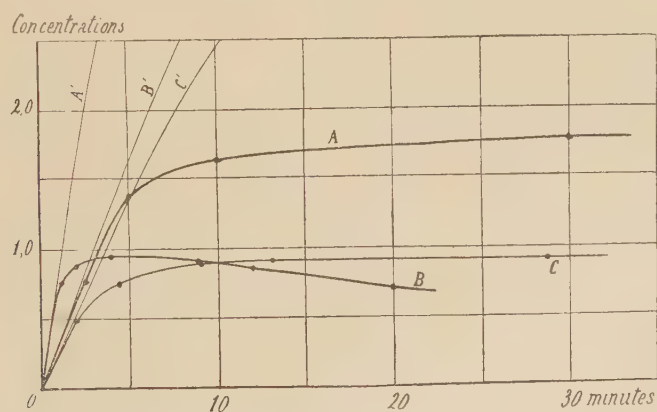


FIG. 23. — Peroxydation anormale de l'eau exposée à la lumière d'une étincelle d'aluminium alimentée par un transformateur à résonance : AA' 5 ampères, 6 centim.; BB' 8 ampères, 6 centim.; CC' 8 ampères, 1 décim.

manifeste, si la distance de la source augmente. Ainsi, avec la forte étincelle d'aluminium, on n'a plus de maximum dans la courbe de concentration à une distance de 1 décimètre (figure 23 courbe C).

Je puis signaler encore que l'écart entre les courbes expérimentales et théoriques est faible dans le cas d'une étincelle entre électrodes de fer

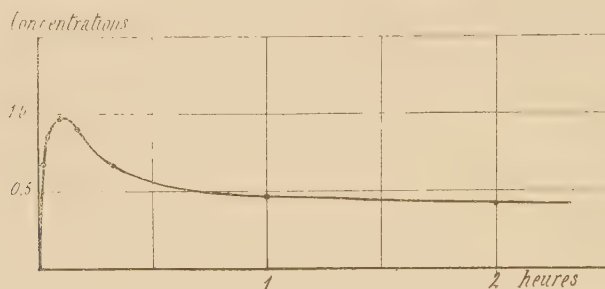


FIG. 24. — Peroxydation anormale de l'eau exposée à la lumière d'une étincelle d'aluminium (transformation à résonance 8 ampères, 6 cm).

(figure 25 courbes Fe et Fe'), mais presque aussi sensible avec une étincelle entre fils d'argent qu'entre fils d'aluminium (figure 25 courbes Ag et Ag'), les conditions électriques restant les mêmes.

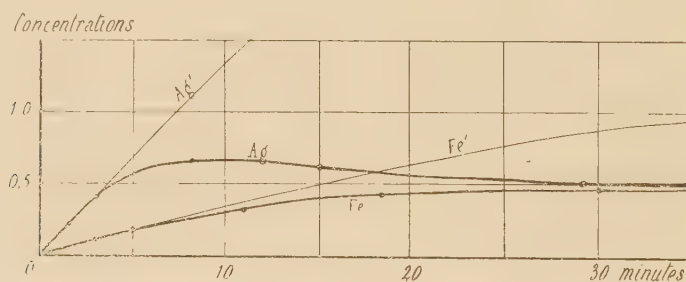


FIG. 25. — Peroxydation anormale de l'eau exposée à la lumière d'un arc au fer et à l'argent.

Je ne multiplierai pas ces exemples et vais seulement résumer les expériences que j'ai faites pour mettre en évidence la nature de cette anomalie.

B. — Étude de l'anomalie.

1° L'anomalie n'est pas due à un phénomène de fatigue photo-électrique.

Dans le cas où, suivant l'hypothèse de M. Kernbaum, la formation de peroxyde d'hydrogène serait due à une action photo-électrique sur les poussières de l'eau, on pourrait concevoir que le phénomène de « fatigue » provoque une diminution de la vitesse V de peroxydation de l'eau et par conséquent explique l'anomalie. Des expériences déjà décrites, m'avaient fait rejeter l'hypothèse de Kernbaum ; j'ai jugé prudent de ne pas faire état de ces

expériences et de voir *directement* si un phénomène de fatigue photo-électrique intervenait.

J'ai constaté les faits suivants :

a) Un repos de quelques minutes à l'abri de l'air sous une lame de quartz ne produit aucun effet.

b) La solution exposée un certain temps n'est pas modifiée si on la touche avec des matières photo-électriques non « fatiguées » (huile de ricin, suif).

Ces constatations conduisent à rejeter définitivement l'hypothèse de Kernbaum.

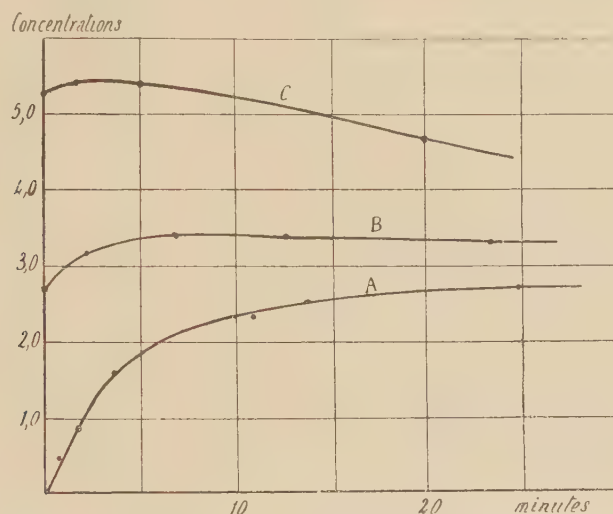


FIG. 26. — Transformations anormales de solutions de peroxyde d'hydrogène (étincelle d'aluminium bobine d'induction).

2° La solution obtenue après exposition d'eau pure à la lumière n'est pas une simple solution de peroxyde d'hydrogène.

En effet, en irradiant 25 minutes 25 cm³ d'eau à l'aide d'une étincelle d'aluminium (bobine d'induction), j'obtiens une solution renfermant 3,6 cm³ de peroxyde d'hydrogène millinormal ; cette solution exposée de nouveau à la lumière ne se peroxyde plus (courbe A, figure 26), tandis qu'une solution de même titre préparée par dilution dans de l'eau pure de perhydrol, se peroxyde au moins au début de l'exposition (courbe B). Un liquide pur renfermant encore plus de peroxyde d'hydrogène manifeste même pendant les premiers moments une tendance à s'enrichir (courbe C). Les courbes A' B' C' D' de la figure 27 obtenues avec une forte étincelle (transformateur à résonance) montrent encore mieux cette différence de propriétés, puisque une solution pure ayant huit fois la teneur de celle obtenue après 4 minutes d'irradiation est encore apte à se peroxyder à la lumière, tandis que la solution de peroxyde

d'hydrogène produite en 4 minutes par la lumière se dilue si on continue l'éclairage.

Donc les solutions de peroxyde d'hydrogène préparées avec des substances pures ont des propriétés différentes de celles résultant de l'irradiation de l'eau dans des conditions spéciales ; il faut en conclure que ces dernières solutions renferment une substance étrangère.

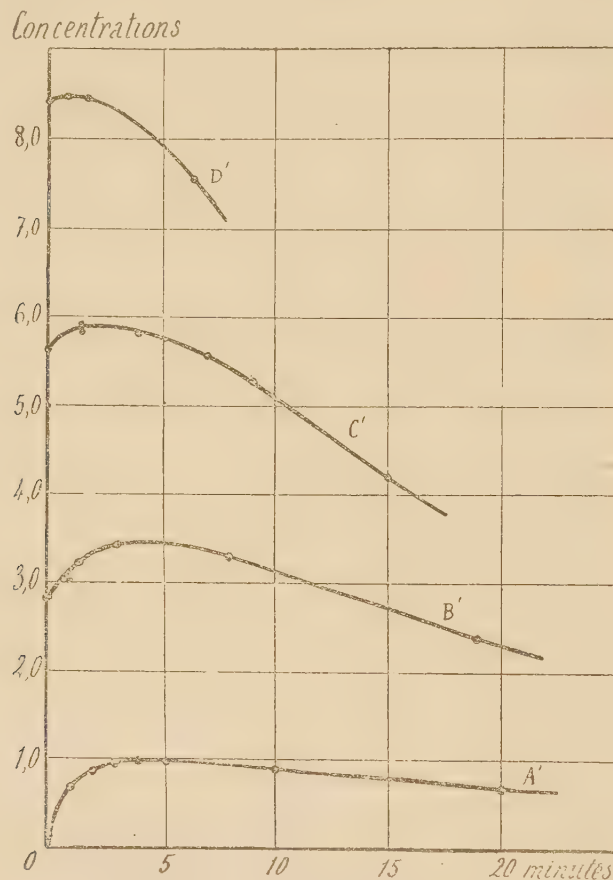


FIG. 27. — Peroxydation anormale de solutions de peroxyde d'hydrogène (étincelle d'aluminium, transformateur à résonance 8A).

3° L'anomalie est due à une matière volatile.

En effet la solution de peroxyde d'hydrogène *impure* obtenue par action photo-chimique redevient aussi apte à se peroxyder qu'une solution d'égale dilution, lorsqu'on la transvase plusieurs fois à l'air. Protégée sous une lame de quartz et abandonnée à elle-même, cette propriété ne lui revient, au contraire, qu'après un long repos (1 heure environ).

D'autre part, un courant d'air barbotant en fines bulles dans la solution

atténue l'allure anormale du phénomène : la figure 28, donne les courbes de concentration A et B *sans* et *avec* courant d'air, ainsi que la courbe théorique C. Il faut remarquer que l'air n'agit aucunement pour augmenter la concentration de l'oxygène dissous, laquelle est bien au-dessus de la *valeur critique*, mais seulement pour éliminer une substance volatile formée pendant l'exposition.

4° L'impureté, cause de l'anomalie, n'augmente pas la conductivité de l'eau.

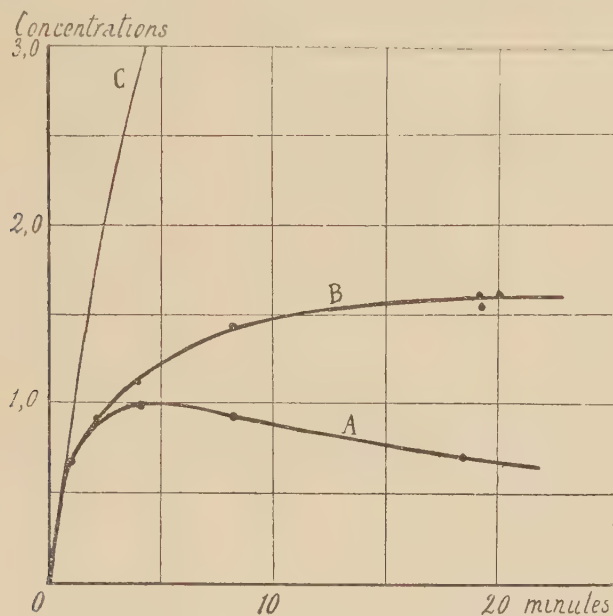


FIG. 28. — Peroxydation anormale de l'eau : A sans courant d'air, B avec courant d'air, C courbe théorique.

Ce fait, constaté avec une grande précision, élimine toute hypothèse relative à l'action possible de produits nitreux dont la formation dans l'eau pure n'a d'ailleurs été signalée par aucun auteur.

5° L'impureté se détruit spontanément, même à l'abri de l'air.

Il suffit, en général, d'une heure, pour que la solution obtenue par irradiation devienne identique à une solution pure ordinaire.

6° L'impureté ne peut renfermer que de l'oxygène et de l'hydrogène.

En effet, les matières normalement dissoutes dans l'eau autres que l'oxygène (azote, traces de CO_2), n'exercent aucune action sur la peroxydation de ce liquide : La courbe de concentration en fonction du temps est la même que l'on opère avec de l'eau aérée, ou avec de l'eau d'abord débarrassée de tout gaz, puis saturée d'oxygène pur, sans acide carbonique.

7° La solution de peroxyde d'hydrogène impure paraît renfermer des traces d'ozone.

En effet, si le liquide irradié ne donne pas de réaction positive avec les réactifs de l'ozone indifférents à la présence de peroxyde d'hydrogène (argent métallique, iodure de potassium neutre), il émet faiblement, il est vrai, mais nettement l'odeur de l'ozone ⁽¹⁾, propriété très *caractéristique* de cette substance.

Conclusion. — L'anomalie constatée, dans certaines conditions, en peroxydant de l'eau par la lumière, est due à la production simultanée d'une substance étrangère; celle-ci a un ensemble de propriétés qui sont celles de l'ozone dont la présence paraît d'ailleurs manifeste. On peut donc conclure que *l'anomalie est due à l'existence d'ozone dans l'eau irradiée.*

La lumière ultra-violette de très courte longueur d'onde agit comme on sait sur l'oxygène pour l'ozoniser. Il n'est donc pas étonnant de trouver ici cette substance. Provient-elle uniquement de la dissolution dans l'eau de l'ozone produit dans l'air ou bien résulte-t-elle de l'action de la lumière sur l'oxygène dissous? Il semble bien qu'il faille voir dans cette dernière action la principale source de production d'ozone, car si on fait éclater une étincelle d'aluminium au fond d'un moufle de quartz plongé dans l'eau, aucun rayon n'éclairant l'atmosphère en contact, l'anomalie persiste; or, dans ces conditions, seul l'oxygène dissous peut s'ozoniser. Cette formation photochimique d'ozone au sein de l'eau n'avait pas été jusqu'ici mise en évidence.

Avant d'étudier en détail le mécanisme de la perturbation provoquée par l'ozone, je vais montrer comment on peut confirmer la conclusion précédente en préparant de toutes pièces une solution « anormale » de peroxyde d'hydrogène identique à celle obtenue par irradiation.

C. — Synthèse d'une solution « anormale » de peroxyde d'hydrogène.

De l'ozone ajouté en quantité convenable à une solution de peroxyde d'hydrogène pure permet de reconstituer la solution anormale ainsi produite par l'action de la lumière.

En effet, si au lieu d'exposer de l'eau ou des solutions pures de peroxyde d'hydrogène comme dans les expériences représentées par les courbes des figures 26 et 27, on additionne au préalable 25 cm³ d'eau pure renfermant soit 1 cm³,4 soit 2 cm³,8 de peroxyde d'hydrogène millinormal, de 0 cm³,5 de

(1) L'opérateur étant à l'abri de tout phénomène de suggestion.

solution d'ozone millinormale, on obtient des courbes A et B (figure 29), descendantes dès le début de l'irradiation. Pour une même quantité initiale de peroxyde d'hydrogène, l'inclinaison de la tangente à l'origine est d'autant plus grande que la teneur en ozone est plus élevée : B et B' sont relatives à des concentrations égales en peroxyde d'hydrogène, mais de 0,5 et 2,0 en ozone.

Il est donc possible, en faisant varier la quantité d'ozone ajoutée, de reproduire une solution ayant exactement les propriétés de celle obtenue par l'action de la lumière :

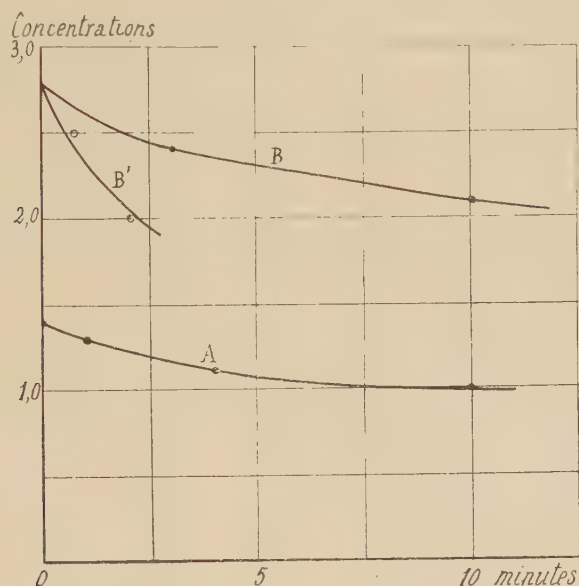


FIG. 29. — Transformation de solutions de peroxyde d'hydrogène et d'ozone.

La figure 30 (point M, courbe A) montre que 25 cm³ d'eau pure renferment au bout de 4 à 5 minutes d'exposition à 5 centimètres d'une forte étincelle d'aluminium, 0 cm³,95 de peroxyde d'hydrogène millinormal ; pour reproduire une solution identique, ajoutons à 0 cm³,95 de peroxyde d'hydrogène millinormal un volume croissant 0, 0,1, 0,2, 0,5 cm³ d'ozone millinormal et, après dilution à 25 cm³, exposons ces solutions à la lumière : le réseau de courbes B, C, D, E donnera les concentrations pour chacune d'elle. On constate ainsi que la tangente à l'origine de la courbe E, a un coefficient angulaire nul, comme celui de la tangente à la courbe A au point M ; autrement dit le liquide obtenu en étendant à 25 cm³ 0,95 cm³ de peroxyde d'hydrogène et 0,5 cm³ d'ozone en solution millinormale, est *identique* à la solution représentée par le point M.

Cette synthèse confirme pleinement les déductions relatives à la nature de l'anomalie, et donne en même temps un moyen de déterminer approximativement la teneur en ozone d'une solution « anormale » : par l'exemple ci-dessus, on voit combien elle peut être faible.

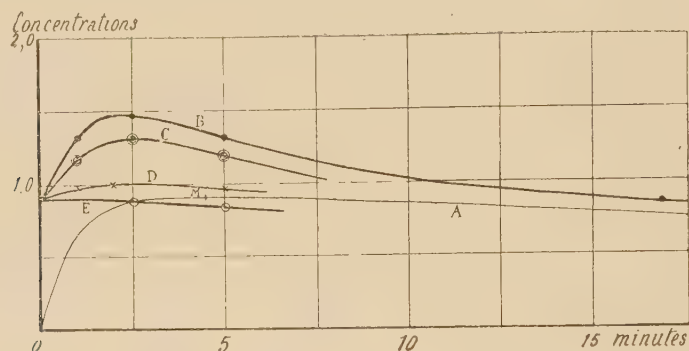
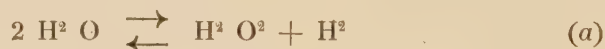


Fig. 30. — Influence de l'ozone sur les transformations d'une solution de peroxyde d'hydrogène.

D. — Théorie du phénomène.

Dans le cas le plus général la lumière en agissant sur l'eau aérée exercera les réactions suivantes :

a) Décomposition *réversible* de l'eau :



a^{bis}) Combustion de l'hydrogène par l'oxygène dissous (avec formation d'eau ou de peroxyde d'hydrogène). Lorsque l'eau est aérée, on a vu qu'il y a suffisamment d'oxygène pour brûler l'hydrogène avec une vitesse telle que la réaction précédente ne peut s'effectuer dans le sens indirect. Il revient donc au même, c'est ce que nous ferons, de négliger la réaction (*a^{bis}*) et de considérer (a) comme irréversible.

b) Ozonisation de l'oxygène dissous :



L'ordre des réactions (a) et (b) est inconnu, mais à concentrations constantes en eau et oxygène dissous la vitesse de chacune d'elle sera respectivement *constante* ; c'est ce qui importe ici.

c) Décomposition photochimique monomoléculaire du peroxyde d'hydrogène :



d) Décomposition photochimique monomoléculaire de l'ozone :



les deux réactions (c) et (d) sont en réalité complétées chacune par une autre (qui donne naissance à de l'oxygène ordinaire); mais ces réactions complémentaires (grâce à leur grande vitesse) ne changent pas l'ordre de la réaction totale, et sont négligeables au point de vue dynamique.

e) Action mutuelle de l'ozone sur le peroxyde d'hydrogène, très active, comme je l'ai montré, à la lumière ultra-violette.



je supposerai, comme semble l'indiquer cette équation, que la vitesse de la réaction est proportionnelle au produit des deux concentrations.

Enfin nous considérons comme négligeable, *pour des expériences de peu de durée*, la décomposition spontanée de $\text{H}^2 \text{O}^2$ et de O^3 , ainsi que les échanges de ce gaz entre l'air et la solution.

Nous sommes maintenant en mesure d'exprimer, à un instant quelconque, la concentration x d'une solution de peroxyde d'hydrogène exposée à un éclairage constant, en couche assez mince pour que l'éclairement des molécules soit lui-même constant, malgré les variations de composition du liquide. La concentration en ozone étant y au même instant, on aura, en appliquant simplement la loi de Guldberg et Waage à ces différentes réactions :

$$\frac{dx}{dt} = a - c \cdot x - e \cdot x \cdot y \quad (1)$$

$$\frac{dy}{dt} = b - d \cdot y - e \cdot x \cdot y \quad (2)$$

les coefficients a, b, c, d, e sont les constantes de vitesses relatives aux réactions (a), (b), (c), (d), (e) ; les quantités x et y sont exprimées toutes deux en molécules par unité de volume, afin de rendre égaux les coefficients e du produit xy dans les deux équations.

Ce système de deux équations différentielles du premier ordre donnera, par élimination de y et de sa dérivée une équation du deuxième ordre en x .

En effet, dans la première équation dérivée, remplaçons $\frac{dy}{dt}$ par sa valeur tirée de la seconde :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -c \cdot \frac{dx}{dt} - e \cdot \frac{dx}{dt} \cdot y - e \cdot x \cdot (b - d \cdot y - e \cdot x \cdot y)$$

d'où on tire y

$$y = \frac{\frac{d^2x}{dt^2} + c \cdot \frac{dx}{dt} + e \cdot b \cdot x}{e^2 \cdot x^2 + e \cdot d \cdot x - e \cdot \frac{dx}{dt}}$$

ce qui donne dans (1)

$$x \cdot \frac{d^2x}{dt^2} - \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + (a + d \cdot x + e \cdot x^2) \frac{dx}{dt} + c \cdot e \cdot x^3 + b \cdot e \cdot x^2 - a \cdot e \cdot x^2 + d \cdot e \cdot x^2 - d \cdot a \cdot x = 0 . \quad (3)$$

Les cinq coefficients a, b, c, d, e , étant connus pour un certain éclaircissement, cette équation donnerait, pour ce même éclaircissement, la concentration x à un instant quelconque. Malheureusement la détermination expérimentale de ces paramètres présente de très grandes difficultés, insurmontables pour quelques uns d'entre eux.

Deux a et c sont relativement faciles à mesurer : le premier est la vitesse *initiale* de peroxydation de l'eau pure ; le second est le taux de décomposition du peroxyde d'hydrogène que l'on déterminera en exposant en couche très mince une solution de cette substance aussi concentrée que le permettra la condition d'avoir une absorption lumineuse négligeable.

Par contre le coefficient b paraît inaccessible à l'expérience : c'est la vitesse *initiale* d'ozonisation de l'oxygène dissous dans l'eau, phénomène qui échappe à toute mesure. D'autre part, la détermination du taux d de décomposition de l'ozone est très difficile : il faudrait pouvoir exposer une solution d'ozone concentrée (tout en ayant une absorption négligeable). Les essais que j'ai faits m'ont permis de déterminer seulement l'*ordre de grandeur* de cette vitesse. Elle est, dans le cas d'une étincelle d'aluminium, environ dix fois plus grande que celle relative à la décomposition photochimique du peroxyde d'hydrogène. Enfin la constante de vitesse e de l'action mutuelle de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène pour les raisons que j'ai déjà indiquées, page 248, ne se prête pas à une mesure précise.

Dans ces conditions une vérification expérimentale précise de la relation (3) est impossible. Toutefois, la théorie précédente permet d'expliquer certaines particularités constatées dans l'action de l'ozone, et c'est là, en quelque sorte, une justification de cette théorie.

1° L'action perturbatrice de l'ozone, pour une source donnée, décroît avec la distance.

Nous supposons la distance de la source à la solution toujours assez faible pour que l'absorption des rayons générateurs d'ozone et de peroxyde d'hydrogène soit négligeable.

Dans ces conditions les coefficients a, b, c, d , varient tous de la même façon avec la distance, ainsi que le coefficient e lui-même, en négligeant la décomposition mutuelle de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène à l'obscurité. Si on fait abstraction, pour un instant, de cette réaction, les concentrations

limites atteintes seraient respectivement $\frac{a}{c}$ et $\frac{b}{d}$, *indépendantes de la distance*⁽¹⁾ ; or les deux substances réagissent entre elles et d'autant mieux que *e* est plus grand, donc l'*anomalie*, écart entre la concentration réelle et celle que l'on obtiendrait si la réaction (*e*) n'existait pas, augmentera quand la distance deviendra plus faible.

C'est ainsi qu'avec une lampe à mercure à bas régime électrique, on ne peut mettre en évidence une peroxydation anormale qu'à une distance inférieure à 1 décimètre de la source. De même avec une étincelle entre électrodes d'aluminium, la peroxydation si anormale à faible distance, devient de plus en plus régulière, à mesure que la distance augmente : à partir de 1 décimètre, la concentration de l'eau irradiée croît sans passer par un maximum. Le même fait se présente avec des électrodes d'argent.

2° Les sources de lumière qui décomposent l'ozone d'une manière particulièrement active, tout en émettant des rayons générateurs d'ozone et de peroxyde d'hydrogène, donneront une peroxydation plus normale, toutes choses égales d'ailleurs.

On sait que l'ozone⁽²⁾ possède une bande d'absorption très accentuée dans la région 2500 attribuable probablement à une sensibilité justement très grande de ce corps à la lumière. Or, dans cette partie du spectre ultra-violet, les arcs au mercure, surtout à haute tension électrique, émettant beaucoup d'énergie⁽³⁾ décomposeront l'ozone d'une manière particulièrement active.

Ainsi une lampe en quartz à haut régime fournit une courbe plus normale qu'à bas régime, la distance étant la même. Je n'ai même pu mettre en évidence une anomalie dans le cas des lampes poussées, placées à 5 centimètres de l'eau irradiée, tandis que le phénomène est manifeste à cette distance, pour une lampe à basse tension électrique.

Pour la même raison, une étincelle d'aluminium qui décompose relativement moins l'ozone qu'elle ne le produit, grâce à l'énergique triplet 1860, donne une peroxydation très anormale.

3° On peut concevoir que la quantité de peroxyde d'hydrogène formée par l'action de la lumière puisse passer par un maximum, décroître et tendre vers une valeur différente de zéro.

(1) Je n'ai établi cette propriété (page 124), lorsque la distance varie entre des limites pas trop étendues, que dans le cas du peroxyde d'hydrogène ; l'indépendance de l'équilibre relativement à la distance de la source, entre les mêmes limites, se démontrerait d'une manière analogue pour l'ozone.

(2) Fabry et Buisson. Comptes Rendus 156, 782, 1913.

(3) Ladenburg. Physikal. Zeitschrift. 5525, 1909.

Considérons le cas d'un éclairage par une forte étincelle d'aluminium placée à faible distance, pour lequel l'existence d'un maximum de concentration est bien net (figure 23 B et 24). Ainsi que je l'ai déjà indiqué, le taux de décomposition d de l'ozone est considérable, et l'on peut dans l'équation (2), étant donnée à tout instant la petitesse de la quantité de peroxyde d'hydrogène x produite, négliger le terme $e \cdot x \cdot y$ devant $d \cdot y$.

Le système d'équation différentielle se réduira alors à :

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= a - c \cdot x - e \cdot x \cdot y \\ \frac{dy}{dt} &= b - d \cdot y\end{aligned}$$

La relation cherchée entre x et t sera :

$$\frac{dx}{dt} = a \left[c + \frac{e \cdot b}{d} (1 - e^{-d \cdot t}) \right] \cdot x ,$$

soit B la courbe représentative de x , figure 31.

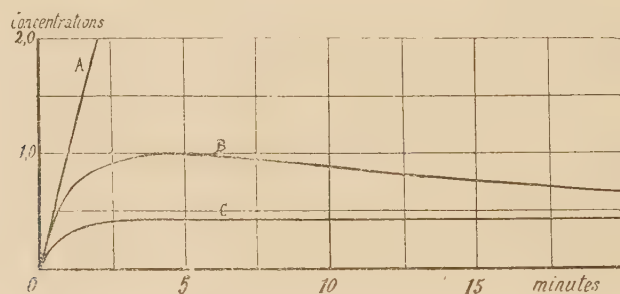


FIG. 31.

Au début de l'exposition, l'exponentielle est voisine de 1, en sorte que l'allure de la courbe C est d'abord celle de la courbe A donnée par l'équation linéaire :

$$\frac{dx}{dt} = a - c \cdot x$$

c'est la courbe normale.

Au contraire, à partir d'une durée suffisamment grande de l'exposition à la lumière, la concentration varie avec le temps suivant l'autre loi simple :

$$\frac{dx}{dt} = a - \left(c + \frac{e \cdot b}{d} \right) x \quad (\text{Courbe B}).$$

et tend vers une valeur finie :

$$x_{\infty} = \frac{a}{c + \frac{e \cdot b}{d}}$$

inférieure à la concentration limite normale

$$\gamma = \frac{a}{c}.$$

La courbe effective C d'abord confondue avec A devra se raccorder à B, tout en demeurant *au-dessus* d'elle. Dans l'intervalle, pour certaines valeurs des coefficients, peut-elle effectivement passer par un maximum ? Les données expérimentales suivantes, évidemment grossières, montrent tout au moins que ce fait *peut* pratiquement se présenter.

Voici, en effet, les valeurs des coefficients relatifs au cas considéré (forte étincelle d'aluminium à 5 cm de l'eau) :

$a = 60$ (nombre de cm^3 de peroxyde d'hydrogène millinormal obtenus dans 25 cm^3 d'eau pure par heure) :

$c = 3$ par heure.

La concentration limite étant de 0,4, on peut de ce fait déterminer : $\frac{e \cdot b}{d}$. On a, en effet :

$$0,4 = \frac{60}{3 + \frac{e \cdot b}{d}} \quad \text{d'où} \quad \frac{e \cdot b}{d} = 147$$

Quant au coefficient d , à défaut de mesure précise, on peut admettre 30 comme *ordre de grandeur*.

L'équation de la courbe C sera alors :

$$\frac{dx}{dt} = 60 - \left[3 + 117 (1 - e^{-30t}) \right] \cdot x$$

x exprimé en cm^3 de peroxyde d'hydrogène millinormal contenus dans 25 cm^3 , t en heures. On trouve que x passerait par un maximum égal à 0,78, après 1,5 minute d'exposition. L'expérience montre que le maximum de concentration est de 0,95 après 4 à 5 minutes. Cet écart, peu considérable étant donnée l'imprécision des données, n'est pas fait pour infirmer la théorie proposée ; au contraire, l'*existence* d'un maximum indiquée par le calcul précédent pour des valeurs des coefficients *simplement voisines* des valeurs expérimentales, est à elle seule une justification de cette théorie.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

En utilisant une source dont l'émission dans la région 2500 angströms (bande d'absorption de l'ozone) est relativement faible, et placée à peu de distance, on détermine une peroxydation très anormale de l'eau : La concentration obtenue, plus petite que celle calculée comme si l'eau et le peroxyde d'hydrogène étaient soumis à la seule action de la lumière, peut même décroître après avoir passé par un maximum et tendre enfin vers une valeur finie.

L'anomalie constatée est due à l'action, sur le peroxyde d'hydrogène, de l'ozone formé par ozonisation photochimique de l'oxygène dissous, la décomposition mutuelle de ces deux substances, avec formation d'eau et d'oxygène, étant vivement activée par la lumière ultra-violette.

SIXIÈME PARTIE

APPLICATIONS

I. — Production de solutions relativement concentrées de peroxyde d'hydrogène par l'action des radiations ultra-violettes.

Je n'ai pas encore la prétention de proposer l'action de la lumière sur l'eau pour produire industriellement des solutions de peroxyde d'hydrogène. Je voudrais simplement indiquer les moyens à employer pour obtenir une solution relativement concentrée qui permette de constater sans difficulté l'action peroxydante de la lumière.

D'après les résultats obtenus au cours de ce travail, il faudra :

1° Utiliser une source émettant beaucoup d'énergie dans le spectre ultra-violet extrême et surtout de longueur d'onde la plus faible possible ;

2° Ne pas diminuer la vitesse de formation par absorption lumineuse (eau très pure — couche mince) ;

3° Éviter une décomposition notable du peroxyde d'hydrogène par la lumière (eau pure, surtout sans alcalis, source renfermant une faible proportion de rayons ultra-violets moyens) et par l'ozone (éclairage faible, — intervalles de repos à l'air ou passage d'un courant d'air dans la solution).

Par exemple, en exposant à l'air, à 1 décimètre d'une lampe à mercure à bas régime électrique (alimentée sous moins de 40 v., pour un brûleur supportant 150 v. à son plein régime), une couche de quelques millimètres d'eau très pure de conductivité au plus égale à $1,5 \cdot 10^{-6}$, on obtiendra au bout d'une dizaine d'heures une solution millinormale de peroxyde d'hydrogène (17 milligrammes par litre).

Si l'on voulait préparer des solutions notablement plus concentrées, il faudrait nécessairement utiliser une source renfermant des radiations encore plus réfrangibles que la radiation 1849 du mercure. On a vu en effet que, même *en supposant l'éclairage produit par les seules radiations génératrices de peroxyde d'hydrogène*, il était impossible de dépasser une certaine teneur limite d'autant moins élevée que la longueur d'onde de la radiation est plus grande. La production de solutions vraiment concentrées exigerait donc l'em-

ploi de sources émettant beaucoup d'ultra-violet de Schumann, à l'exclusion, autant que possible, des autres radiations ultra-violettes.

II. — Détermination d'une limite supérieure de la quantité de peroxyde d'hydrogène contenu dans l'eau stérilisée par les rayons ultra-violets.

On sait qu'il suffit de faire passer à une faible distance d'une lampe en quartz à vapeur de mercure, un lent courant d'eau suffisamment limpide pour détruire tous les germes qu'elle pouvait renfermer. Une question importante se pose : pendant la stérilisation, une certaine quantité d'eau doit être décomposée par les rayons ultra-violets ; le peroxyde d'hydrogène qui a pris naissance ne peut-il pas avoir un effet nuisible sur notre organisme, en sorte que l'eau ainsi stérilisée serait impropre à la boisson ?

Disons d'abord que la quantité de peroxyde d'hydrogène formée dans ces conditions est si faible qu'elle échappe à tout réactif chimique ⁽¹⁾. Je vais établir une *limite supérieure* de la quantité de peroxyde d'hydrogène contenue dans l'eau ordinaire stérilisée par les rayons ultra-violets, en utilisant les lois d'action de la lumière mises en évidence dans ce travail.

Je prends comme exemple les essais de stérilisation effectués à Marseille, en 1910, avec l'appareil Westinghouse Cooper Hewitt, V. Henri, Helbronner et de Recklinghausen, type B⁷, dont les résultats ont été très satisfaisants ⁽²⁾.

De l'eau en couche de 30 centimètres circulait sous une lampe en quartz à vapeur de mercure en régime poussé (150 v. aux bornes) à la vitesse moyenne de 3 cm par seconde. On peut admettre que l'eau restait au plus 30 secondes dans la zone irradiée. Calculons la quantité de peroxyde d'hydrogène produite en supposant la peroxydation de l'eau aussi bien réalisée qu'avec l'eau très pure et en admettant d'autre part que l'enveloppe de quartz de la lampe n'ait pas déjà perdu sa transparence pour les rayons générateurs de peroxyde d'hydrogène, phénomène qui se manifeste, comme je vais le montrer, lorsque les lampes fonctionnent à haute tension électrique.

En couche d'épaisseur l , l'expression de la concentration moyenne limite est

$$\gamma_{\infty} = \frac{V}{K} \cdot \frac{1 - e^{-al}}{al}$$

(1) Rapport de la Commission de contrôle des essais d'épuration de l'eau du Canal de Marseille, page 63. Moullot 1910.

(2) *Loc. cit.*

Pour une lampe à haute tension (150 v.) à environ 1 décimètre, on a, $V = 0,35$ mgr par heure et par litre, $K = 10$ par heure; d'autre part: $a = 1,35$ et $l = 30$ cm,

$$\gamma_{\infty} = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ milligr. par litre.}$$

Au bout de 30 secondes (ou 0 heure, 083), la quantité formée n'est que la fraction

$$1 - e^{-K \times 0,083} = 0,082$$

de cette quantité limite, en sorte que la concentration moyenne au bout de ce temps est 0,0007 milligramme par litre. A cause des hypothèses faites ce nombre constitue un *maximum*. Le peroxyde d'hydrogène formé peut d'ailleurs être détruit ensuite soit par l'action réductrice des substances dissoutes, soit par décomposition spontanée en présence des catalyseurs contenus dans l'eau, notamment des matières alcalines.

On voit combien doit être faible la quantité de peroxyde d'hydrogène fournie par l'action de la lumière de la lampe en quartz à vapeur de mercure dans les conditions qui amènent la stérilisation. Le peroxyde d'hydrogène serait-il le plus terrible poison connu la quantité contenue dans 10 litres exercerait une action à peine perceptible sur notre organisme. Cette substance est d'ailleurs loin d'avoir un pareil degré de nocivité; le peroxyde d'hydrogène peut être, en effet, considéré comme non toxique lorsqu'on l'introduit dans l'organisme par voie stomacale ⁽¹⁾. D'autre part on en absorbe souvent des quantités appréciables sans qu'il en résulte une action perceptible de quelque nature que ce soit. Voici quelques indications à ce sujet :

L'eau de pluie et l'eau de neige renferment, on peut dire toujours, du peroxyde d'hydrogène à des teneurs incomparables plus grandes que celle donnée plus haut : cela résulte des recherches de Schonbein ⁽²⁾, Stuve ⁽³⁾, Meissner ⁽⁴⁾, Goppelsroder ⁽⁵⁾ : sur 130 analyses faites par ces auteurs on a décelé 126 fois la présence de ce corps. La dose variait de 0,04 à 1 mg par litre, c'est-à-dire de 60 à 1300 fois celle que peut renfermer l'eau stérilisée. Or, jamais on n'a constaté un effet quelconque sur l'organisme imputable au peroxyde d'hydrogène contenu dans l'eau de pluie récemment tombée, ou par l'eau de neige qui sert cependant de boisson courante dans les pays froids.

(1) Lewin, Traité de Toxicologie, édition française, page 147.

(2) Schonbein, N. Rép. Pharm., tome 18, page 364.

(3) Struve, Comptes Rendus, tome 68, page 1551; journal f. praktische Chemie, tome 107, page 503, 1869.

(4) Meissner, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, page 126, année 1863.

(5) Goppelsroder, Journal f. praktische Chemie, deuxième série, tome 4, page 39, 1871.

D'autres faits peuvent être aussi signalés : la présence de peroxyde d'hydrogène découverte par Bach⁽¹⁾, dans les sucs de beaucoup de plantes vertes, parmi lesquelles des espèces comestibles (persil, chicorée, laitue, etc.). Enfin l'existence normale dans l'air pur d'une petite quantité de cette substance à l'état de vapeur⁽²⁾: 0,4 mgr par 1000 m³.

Il paraît donc légitime de conclure de ces données que la quantité extraordinairement petite de peroxyde d'hydrogène, formée pendant la stérilisation de l'eau par l'action de la lumière d'une lampe en quartz à vapeur de mercure, ne puisse exercer la moindre action sur notre organisme.

On peut remarquer, enfin, que le peroxyde d'hydrogène contenu dans l'eau traitée par les rayons ultra-violets est, à pareille dilution, absolument incapable de produire à lui seul la stérilisation du liquide. Cela confirme donc la conclusion de MM. Courmont, Nogier et Rochaix⁽³⁾, relative à l'existence d'une action microbicide *directe* des rayons ultra-violets ; la destruction de la matière vivante serait peut-être due à la coagulation par la lumière des albuminoïdes du protoplasma, suivant l'hypothèse de Raybaud⁽⁴⁾.

III. — Étude de l'émission de l'arc en mercure dans l'ultra-violet.

La formation et la décomposition du peroxyde d'hydrogène par la lumière ultra-violette constituent deux moyens d'études quantitatives de cette forme d'énergie. J'ai montré, au moins dans le cas de la destruction photochimique du peroxyde d'hydrogène, qu'il n'y avait pas rapport constant entre l'effet chimique et l'énergie absorbée, quelle que soit la longueur d'onde de la lumière incidente. Ce phénomène ne peut donc permettre une *mesure correcte* de l'énergie d'un rayonnement *complexe*. On ne considérera donc la valeur de la constante de vitesse de décomposition K déterminée par une source émettant un rayonnement complexe capable de détruire le peroxyde d'hydrogène ($\lambda < 3500$), que comme une *indication* relative à l'intensité totale de ce rayonnement. La connaissance de la vitesse de peroxydation V constituera en général une donnée plus précise : la région du spectre ultra-violet que les rayons générateurs peuvent occuper est beaucoup plus étroite, surtout lorsqu'ils ont déjà traversé une certaine épaisseur d'air et de quartz ; dans le

(1) Bach, Moniteur scientifique, tome 9, page 180, 1867.

(2) Schöne, Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft, tome 7, page 1693, 1871, tome 10, pages 482, 561, 574 et 1028, 1877 ; tome 12, page 346, 1879 ; tome 13, page 1503, 1880 ; tome 26, page 3011, 1893 ; tome 27, page 1233, 1894.

(3) Courmont, Nogier, Rochaix. Comptes Rendus 150, 1453, 1910.

(4) Raybaud. Comptes Rendus de la Société de Biologie, 68, 381, 1910.

cas d'une lampe en quartz à vapeur de mercure à *basse tension électrique*, la quantité V donnera même la *mesure exacte* de l'intensité de la radiation 1849 *seule* capable de former du peroxyde d'hydrogène. Voilà un des rares cas où il est possible de mesurer correctement l'énergie lumineuse par effet photo-chimique.

Au bénéfice des remarques précédentes, je vais étudier par ces moyens chimiques la variation de la lumière émise par les lampes en quartz à vapeur de mercure avec le régime et la durée de fonctionnement.

A. — VARIATION DE L'ÉMISSION D'UNE LAMPE EN QUARTZ A VAPEUR
DE MERCURE AVEC LE RÉGIME ÉLECTRIQUE

Exposons de l'eau à une distance constante d'une lampe en quartz, suffisante pour que même à bas régime l'action de l'ozone sur le peroxyde d'hydrogène soit négligeable. Faisons varier la tension supportée par la lampe, et pour chaque valeur de la tension, mesurons les vitesses V et K . Avec une lampe type 220^v — 3^a,5 on obtiendra les valeurs suivantes de V , K , de la concentration limite $\gamma = \frac{V}{K}$ et de la durée de demi-péroxydation $T = \frac{\text{Log}2}{K}$:

Lampe Westinghouse n° 2774.

Tension en volts	V (mgr. par litre et par heure)	K (par heure)	γ (mgr. par litre)	T en heures
32	1,03	0,105	10,2	6,6
40	1,16	0,13	9,0	5,3
51	1,43	0,22	6,5	3,15
73	2,3	0,52	4,4	1,33
91	2,65	1,50	1,77	8,46
120	2,8	4,1	0,60	0,17
150	3,0	9,2	0,327	0,075
180	?	18,0 env.	»	0,07

L'examen de ces nombres montre que si les deux vitesses croissent toutes deux avec la tension aux bornes, l'augmentation de la constante de vitesse de décomposition K , est incomparablement plus grande que celle constatée pour la vitesse de formation V . La concentration d'équilibre $\frac{V}{K}$ décroît ainsi très notablement lorsque la différence de potentiel appliquée à la lampe augmente :

au régime poussé, elle n'est que les 3 o/o de celle relative au plus bas régime électrique ⁽¹⁾.

Voici les résultats obtenus avec une autre lampe, *neuve* :

Lampe Westinghouse n° 2777.

Tension	V	K	γ	T
30	1,24	0,11	11,13	6,3
50	1,34	0,22	6,1	3,15
73	1,87	0,40	4,65	1,75
94	2,38	0,89	2,7	0,78

Ce tableau permet de faire les mêmes constatations, relativement à la diminution de la teneur limite avec une tension croissante ⁽²⁾.

Enfin, on pourra encore constater le même fait sur les courbes 19 et 20 relatives à une lampe A. E. G. type 220^v — 3^a,5.

Étude spectroscopique de l'arc au mercure dans l'ultra-violet extrême.

L'accroissement énorme de K avec la tension électrique s'explique facilement. On sait, en effet, que l'énergie des radiations de longueur d'onde inférieure à 3.000 angströms, aptes par conséquent à détruire le peroxyde d'hydrogène, croît énormément avec la tension électrique aux bornes de la lampe : MM. Küch et Retschinsky ⁽³⁾, par des expériences de photoélectricité, avaient fait prévoir ce résultat définitivement établi par MM. Fabry et Buisson en mesurant l'énergie radiante au moyen d'une pile thermoélectrique ⁽⁴⁾. Il restait à montrer pourquoi les radiations extrêmes ne subissaient pas, elles aussi, cette augmentation considérable d'intensité qui se manifeste dans tout le reste du spectre ultra-violet. La raison doit en être cherchée dans le renversement de la raie 1849.

En effet si on photographie le spectre d'une lampe en quartz à vapeur de mercure, on obtient la succession d'aspects suivants lorsque la tension aux bornes varie (figure 32, planche III) :

Aux très basses tensions 23 à 25 v. pour une lampe pouvant supporter 150 v., on constate l'existence d'une raie assez fine de longueur d'onde 1849.

(1) Le « vieillissement » de la lampe que nous allons étudier, très accentué au régime de 180 v., rend la mesure de V impossible et celle du coefficient K, qui varie lui-même assez rapidement, assez difficile.

(2) Le vieillissement commençant à se manifester pour 94 v, on n'a pas dépassé ce régime.

(3) Küch et Retschinsky. *Annalen der Physik* 20, 563, 1906.

(4) Fabry et Buisson. *Comptes Rendus* 153, 93, 1911.

Elle paraît très intense et se dessine sur les plaques sans gélatine de Schumann avant les fortes raies de la région 2200-2400. Peu après elle s'élargit, puis se renverse et, pour une tension d'une trentaine de volts, on aperçoit dans sa partie médiane une raie d'absorption. La différence de potentiel augmentant encore, les deux bandes limitant la raie renversée s'écartent l'une de l'autre et on a ainsi un espace vide de radiations dont la longueur croît rapidement, d'environ 0,2 angströms par volt, tandis qu'apparaît sur le reste du spectre un fond continu qui vient renforcer les raies émises d'abord. D'ailleurs la bande la plus réfrangible, absorbable par la moindre épaisseur d'air, disparaît vite à mesure qu'elle est de plus en plus rejetée vers les petites longueurs d'onde : le renversement de la raie 1849 se traduit donc, aux tensions élevées, par un arrêt brusque du spectre, d'autant plus rapproché de la partie visible que la lampe est plus poussée. La figure 32, planche III, montre quelle modification considérable apporte le renversement de cette raie à l'aspect du spectre ultra-violet de la lampe.

Le renversement de la raie 1849 explique ainsi le faible accroissement de l'ensemble des radiations génératrices et par suite la prédominance sur celles-ci des rayons purement destructeurs. Il est probable que le renversement de la raie 1849 comme celui de quelques autres raies de l'arc au mercure est dû à la vapeur non lumineuse qui, dans les lampes à haute tension, entoure le filet central extrêmement brillant de l'arc.

Ces résultats montrent combien il est désavantageux d'utiliser une lampe à haute tension pour déterminer une peroxydation notable de l'eau, la concentration limite étant alors très faible, les 3 o/o environ de celle obtenue avec une lampe à bas régime électrique.

Par le même mécanisme une lampe poussée ne donnera qu'une proportion très faible d'ozone : les rayons générateurs de cette substance sont encore les rayons les plus réfrangibles, tandis que tout le reste du spectre ultra-violet détruit énergiquement l'ozone comme le peroxyde d'hydrogène. On s'explique ainsi la faible production d'ozone par les lampes à mercure à haut régime ⁽¹⁾ et peut-être aussi certaines irrégularités constatées dans l'action ozonisante des lampes à vapeur de mercure ⁽²⁾.

(1) Fabry et Buisson. *Revue générale des Sciences*, 30 avril 1911 ; Bordier et Nogier. *Comptes Rendus*, 147, 354, 19 8.

(2) B. Berthelot et Gaudechon *Comptes Rendus*, 150, pages 1172 et 1518, 1910.

B. — ETUDE DE L'ALTÉRATION DES LAMPES EN QUARTZ A VAPEUR DE MERCURE
PROVOQUÉE PAR UN FONCTIONNEMENT A HAUTE TENSION ÉLECTRIQUE.

Reprenons les expériences faites avec la lampe N° 2774 alimentée sous 180 v., et mesurons K à ce régime. Nous obtiendrons les valeurs suivantes :

Durée d'éclairage (heures)	K (par heure)
0	8,7
1,41	6,7
1,57	6,6
2	6,3
4	5,9
5,5	5,35
6,75	5,18
7,9	5,08

K diminue toujours quoique de moins en moins vite. La variation de V est encore plus rapide si bien qu'à ce régime elle est à peine mesurable ; cette vitesse devient d'ailleurs rapidement nulle : la lampe est *devenue incapable* de produire du peroxyde d'hydrogène. Si pour un autre régime on mesure K à nouveau, on trouve une valeur notablement moindre qu'avant ; ainsi pour 71 volts au lieu de retrouver $K = 0,52$ on n'a plus que $K = 0,326$. Parallèlement V est sensiblement nulle pour ce même régime.

La lampe abandonnée à elle-même ne se régénère pas : si après un repos de 14 heures on la soumet de nouveau à une tension de 180 volts, on trouve

Durée d'éclairage	K
0	5,0
1,16	4,7
1,50	4,6
3	4,45
3,83	4,40

Après ce fonctionnement pour une tension de 71 v. on ne trouve plus que $K = 0,30$ que cette mesure soit faite d'ailleurs immédiatement, ou après un repos de la lampe de 10 jours. Il s'agit donc bien d'une altération *progressive* et *permanente* de la lampe, déterminée en quelques heures par un régime élevé, alors qu'un fonctionnement antérieur, sous 40 v., de près de 1000 heures ne l'avait pas altérée d'une manière appréciable. La lampe ainsi modifiée est devenue incapable de produire du peroxyde d'hydrogène ; elle ne provoque plus alors la formation d'ozone, son spectre limité à 2000 a. environ (voir figure 33, planche III), ne renferme en effet plus les radiations absorbables par l'air et l'eau, susceptibles d'agir sur ces substances ; l'émission des autres

rayons est également un peu affaiblie (cause principale de la diminution de K) d'autant plus que leur longueur d'onde est plus courte.

A un régime intermédiaire, ce « vieillissement » se manifeste encore, quoique moins vite : Continuons les expériences faites avec la lampe 2777 au régime de 94 v. (voir page 150) nous obtenons les valeurs suivantes :

Durée d'éclairage	V	K
0	2,38	0,89
1,5	1,91	0,85
2,5	1,63	0,828
3	1,54	0,815
5	1,48	0,792
24	»	0,715
28	»	0,680
34,5	0,99	0,66
48	0,95	0,608
55	0,845	0,588
58	0,815	0,590
72	0,69	0,575

Les courbes représentatives de V et de K sont toujours descendantes, particulièrement au début ; la première surtout paraît tendre vers l'axe des abscisses.

Ainsi une altération de la lampe se manifeste même *pour une tension relativement peu élevée* : 94 v. pour une lampe type 220 v. (devant supporter normalement 150 volts à ses bornes) ; toutefois cette modification est plus lente : K diminue de 37 o/o de sa valeur en 5 heures sous une tension de 180 v. et en 72 h. sous une tension moitié moindre.

Enfin pour confirmer encore l'expérience de ce vieillissement des lampes à haut régime, je puis mentionner qu'une lampe en quartz A. E. G. type 220^v-3^a,5, ayant fonctionné à haute tension pendant plus de 500 heures, est devenue incapable de provoquer la formation de peroxyde d'hydrogène, tandis qu'une quatrième lampe du laboratoire, type Heroeus, ayant servi au moins aussi longtemps, mais toujours à bas régime, donne encore beaucoup de peroxyde d'hydrogène et d'ozone.

Ce vieillissement des lampes en quartz à vapeur de mercure a été signalé la première fois par M. Bordier ⁽¹⁾, puis par MM. Courmont et Nogier ⁽²⁾ et

(1) Bordier. Archives d'Électricité médicale, 396, 1910.

(2) Courmont et Nogier. Comptes Rendus, 19 juin 1911.

infirmé par M. V. Henri ⁽¹⁾. En juin 1912, l'existence de cette altération ayant été de nouveau mentionnée par MM. Berthelot et Gaudechon ⁽²⁾, j'ai cru devoir confirmer son existence et décrire la méthode qui m'avait permis de faire, en 1911, une étude quantitative de ce phénomène ⁽³⁾; peu après dans le numéro du bulletin de juin, de la Société des Électriciens (paru en juillet 1912), M. Berthelot décrivait les constatations qu'il avait faites avec M. Gaudechon à ce sujet. L'existence du vieillissement des lampes en quartz à mercure paraît être donc maintenant bien établie.

A quelle cause est due la diminution de l'émission surtout dans les petites longueurs d'onde? On ne saurait imputer une modification du régime de l'arc, les conditions électriques restant les mêmes, il faut donc admettre qu'une absorption de l'enveloppe de quartz se manifeste de plus en plus, et cela surtout dans le spectre ultra-violet extrême. MM. Courmont et Nogier ont émis l'hypothèse singulière de la formation d'un *silicate de mercure*. M. D. Berthelot attribue l'opacité de l'enveloppe à un dépôt de carbone provenant de la désagrégation de l'acier au nickel servant au passage du courant de la lampe. Il n'est pas invraisemblable non plus que du mercure sous l'action de la haute température et de la pression ne se diffuse dans le quartz et ne diminue ainsi la transparence de l'enveloppe de l'arc.

Quoi qu'il en soit, l'altération des lampes à haute tension doit être prise en considération dans les applications de ces sources de lumière. Dans le cas où on n'utilise que les rayons les plus réfrangibles (à l'heure présente, il ne s'agit alors que de recherches scientifiques), le vieillissement de ces sources de lumière prohibe absolument leur emploi. Au contraire, le rayonnement de l'ensemble des radiations ultra-violettes, qui paraît seul intéressant à considérer pour les applications industrielles actuelles, notamment la stérilisation de l'eau, si intense avec les lampes à haut régime, varie peu avec la durée de fonctionnement (Fabry et Buisson) ⁽⁴⁾; en sorte qu'en général, le « vieillissement » manifesté par les arcs au mercure à haute tension ne semble pas être un sérieux inconvénient dans leur utilisation pratique.

(1) V. Henri. Comptes Rendus, 14 août 1911.

(2) D. Berthelot et Gaudechon. Comptes Rendus, 10 juin 1912.

(3) A. Tian. Comptes Rendus, 8 juillet 1912.

(4) Comptes Rendus, 10 juillet 1911.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ : Catalyse.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 2 Avril 1914

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL APPELL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER .

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

Pr le Vice-Recteur :

L'Inspecteur de l'Académie,

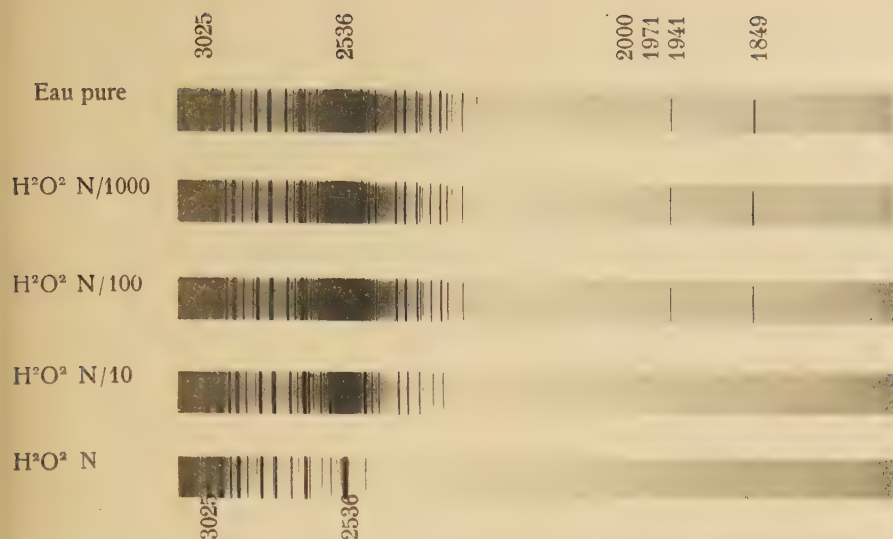


FIG. 9.

Absorption des solutions de peroxyde d'hydrogène.

Spectres d'un arc au mercure à basse tension électrique, obtenus après la même durée de pose (5'), sur la même plaque photographique (lactate), avec écrans de diverses solutions prises en couche de même épaisseur (4 mm), toutes les autres conditions (vide, régime électrique, etc.) restant les mêmes.

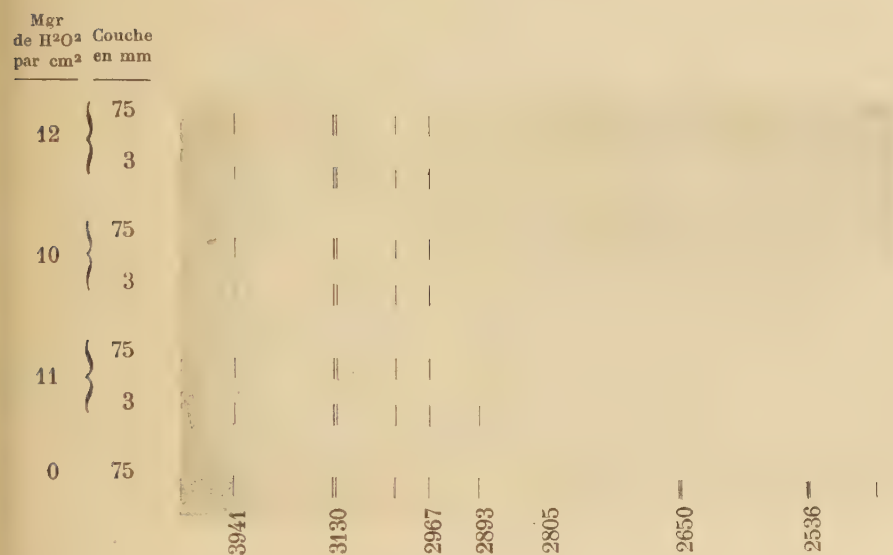


FIG. 10.

Vérification expérimentale de la loi de Beer pour les solutions de peroxyde d'hydrogène.

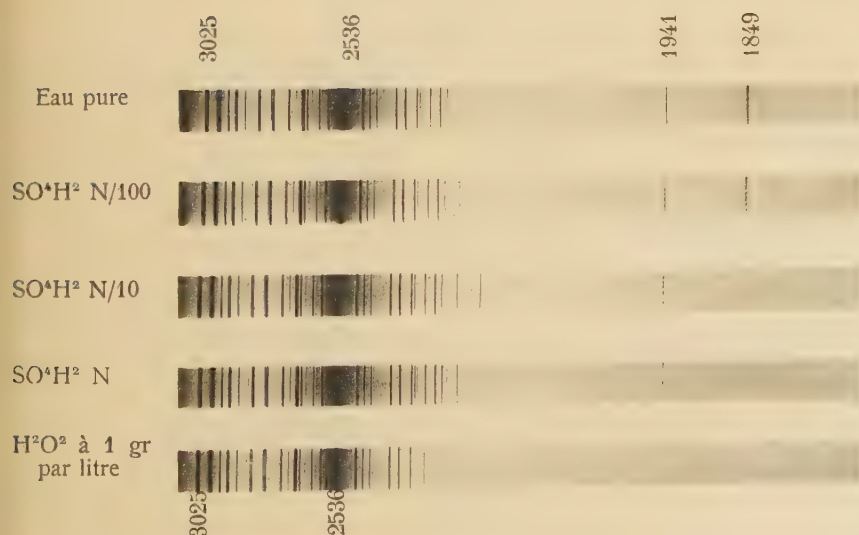


FIG. 11.

Transparence de diverses solutions de SO_4H_2 comparée à celle d'une solution de H_2O_2 à 1 gr par litre.

Spectres d'un arc au mercure à basse tension électrique, obtenus après la même durée de pose (5'), sur la même plaque photographique (lactate), avec écrans de diverses solutions prises en couche de même épaisseur (4 mm), toutes les autres conditions (vide, régime électrique, etc.) restant les mêmes.



FIG. 15.

Emission dans l'ultra-violet extrême d'une lampe en quartz à mercure à de bas régimes électriques,

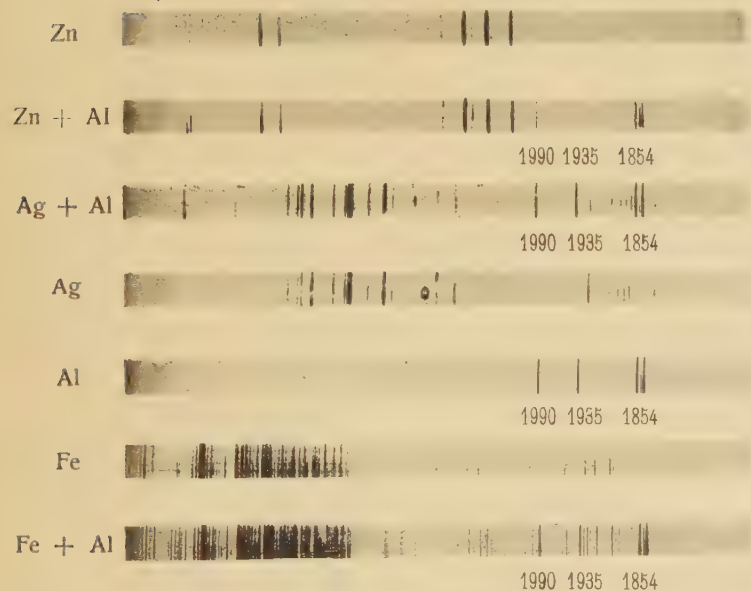


FIG. 16.

Spectres obtenus sur plaques Schumann, avec des étincelles entre électrodes de zinc, d'argent et de fer, et, comparativement, entre électrodes d'aluminium.

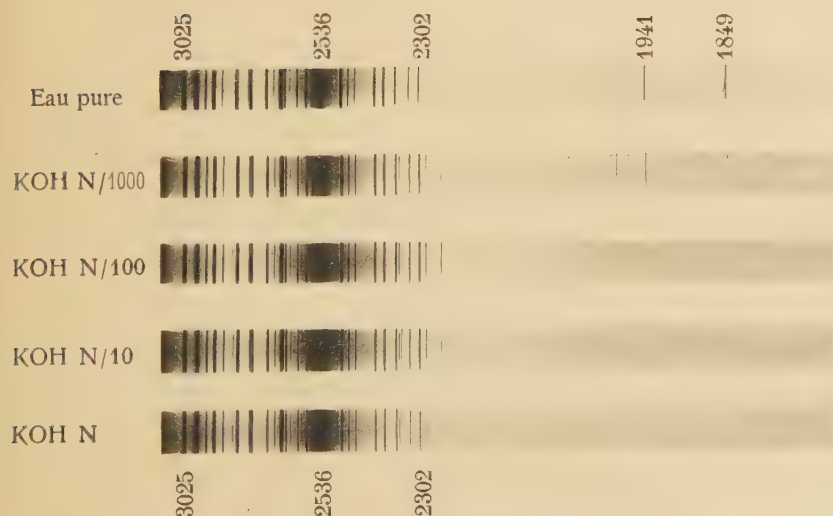


FIG. 17.

Absorption des solutions de potasse.

Spectres d'un arc au mercure à basse tension électrique, obtenus avec la même durée de pose (5'), sur la même plaque photographique (lactate), avec écrans de diverses solutions prises en couche de même épaisseur (4 mm), toutes les autres conditions (vide, régime électrique, etc.) restant les mêmes.

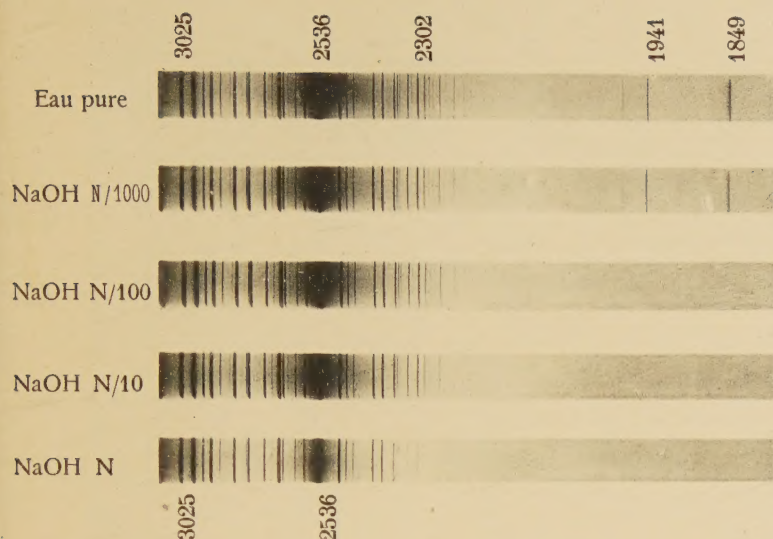


FIG. 18.

Absorption des solutions de soude.

Spectres d'un arc au mercure à basse tension électrique, obtenus après la même durée de pose (5'), sur la même plaque photographique (lactate), avec écrans de diverses solutions prises en couche de même épaisseur (4 mm), toutes les autres conditions (vide, régime électrique, etc.) restant les mêmes.

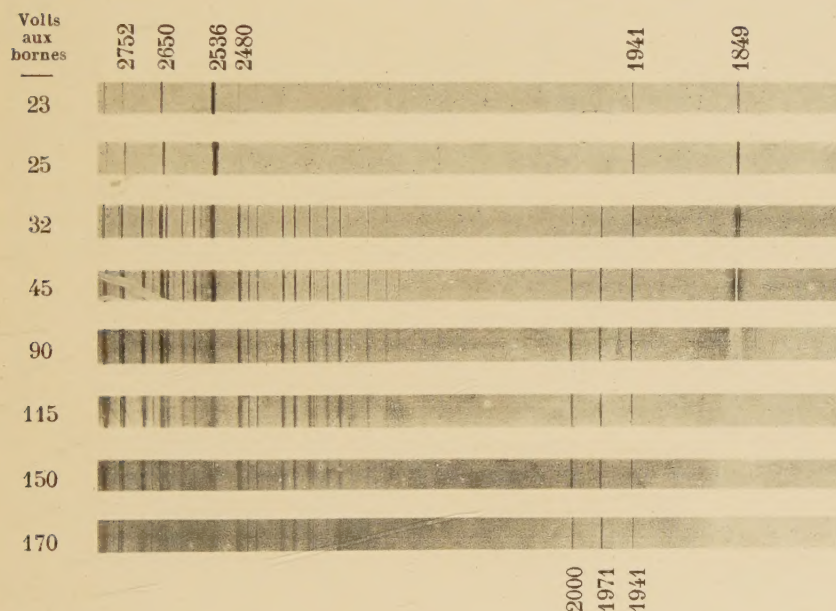


FIG. 32.

Variations du rayonnement de l'arc au mercure avec le régime électrique.

Spectres d'une lampe industrielle en quartz peu usagée, obtenus sur plaque Schumann.

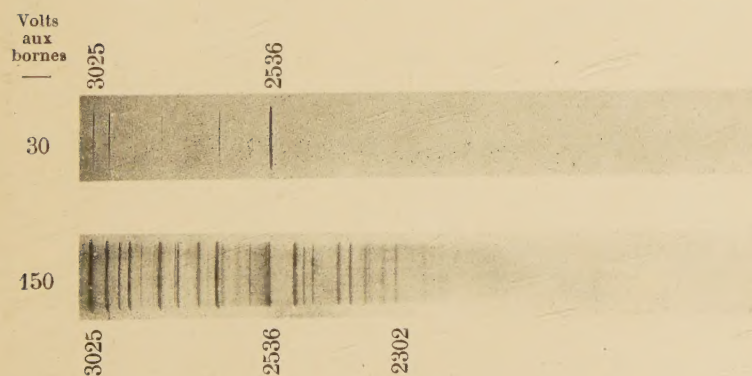


FIG. 33.

Variations du rayonnement de l'arc au mercure avec la durée de fonctionnement.

Spectres d'une lampe industrielle en quartz très usagée, obtenus sur plaque Schumann.



Imprimerie
du "Sémaphore"
Barlatier
17-19, rue Venture
Marseille